



# **VOLUMENÄNDERUNGSVERHALTEN VON METALLHYDRID-VERBUNDWERK- STOFFEN WÄHREND ZYKLISCHER HYDRIERUNG UND AUSWIRKUNGEN AUF DIE REAKTORTECHNOLOGIE**

**Felix Heubner**

Geboren am: 22. März 1990 in Ludwigsfelde

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

## **DOKTOR-INGENIEUR (DR.-ING.)**

Erstgutachter

**Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback**

Zweitgutachter

**Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Lange**

Eingereicht am: 23. Januar 2020

Verteidigt am: 17. September 2020

# INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungen und Symbole	IV
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation	1
1.1.1 Von fossilen zu erneuerbaren Energieträgern	1
1.1.2 Die Speicherung von Wasserstoff	2
1.2 Zielstellung und Gliederung dieser Arbeit	4
<b>2 Stand der Wissenschaft und Technik</b>	<b>6</b>
2.1 Metallhydride	6
2.1.1 Thermodynamik und Kinetik	6
2.1.2 Dilatation des Kristallgitters bei der Hydrierung	10
2.1.3 Einfluss von mechanischen Spannungen auf die Wasserstoffsorption	12
2.2 Von Pulverschüttungen zu Verbundwerkstoffen	15
2.2.1 Wärmeleitung und Wasserstofftransport	15
2.2.2 Folgen der Volumenänderung bei zyklischer Hydrierung	16
2.3 Metallhydridspeicher	19
2.3.1 Einordnung	19
2.3.2 Integration des Metallhydridbetts	19
2.3.3 Randbedingungen und Sicherheitsaspekte	20
2.3.4 Abschätzung des Füllstands	22
<b>3 Experimentelle Durchführung</b>	<b>24</b>
3.1 Materialaufbereitung	24
3.1.1 TiMn <sub>2</sub> -basierte Übergangsmetalllegierung	24
3.1.2 Mg <sub>90</sub> Ni <sub>5</sub> Ce <sub>5</sub> -Metalllegierung	26
3.2 Dichte und Porosität	28
3.3 Wärmeleitfähigkeit und Gaspermeabilität	28
3.4 Wasserstoffsorptionsmessungen	28

3.5	Mechanische Spannungsmessung an zylindrischen Verbundwerkstoffen . . .	29
3.5.1	Reaktor . . . . .	30
3.5.2	Axiale Raumrichtung . . . . .	32
3.5.3	Radiale Raumrichtung . . . . .	32
3.6	In-situ-Neutronenradiographie . . . . .	33
3.6.1	Beamline . . . . .	33
3.6.2	Radiographieauswertung . . . . .	34
3.6.3	Raumtemperatur-Setup . . . . .	38
3.6.4	Hochtemperatur-Setup . . . . .	38
3.6.5	Mobiler Teststand . . . . .	39
3.7	Weitere Methoden . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Applikationsrelevante Eigenschaften der hydridbildenden Werkstoffe</b>	<b>44</b>
4.1	TiMn <sub>2</sub> -basiertes Materialsystem . . . . .	44
4.1.1	Wasserstoffsorption der Legierung . . . . .	45
4.1.2	Mikrostruktur, Gas- und Wärmetransporteigenschaften der Verbundwerkstoffe . . . . .	45
4.1.3	Wasserstoffsorption der Verbundwerkstoffe . . . . .	48
4.2	Mg <sub>90</sub> Ni <sub>5</sub> Ce <sub>5</sub> -basiertes Materialsystem . . . . .	52
4.2.1	Mikrostruktur der Legierung . . . . .	52
4.2.2	Wasserstoffsorption der Legierung . . . . .	53
4.2.3	Mikrostruktur, Gas- und Wärmetransporteigenschaften der Verbundwerkstoffe . . . . .	58
4.2.4	Wasserstoffsorption der Verbundwerkstoffe . . . . .	59
4.3	Schlussfolgerungen . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Volumenänderungsverhalten von Metallhydrid-Verbundwerkstoffen während der Wasserstoffsorption</b>	<b>63</b>
5.1	TiMn <sub>2</sub> -basiertes Materialsystem . . . . .	63
5.1.1	Dekrepitation bei allseits freier Expansion . . . . .	64
5.1.2	Ausdehnung bei radialer Begrenzung . . . . .	66
5.1.3	Spannungsentwicklung bei axial und radial eingeschränkter Ausdehnung	70
5.2	Mg <sub>90</sub> Ni <sub>5</sub> Ce <sub>5</sub> -basiertes Materialsystem . . . . .	79
5.2.1	Dekrepitation bei freier Expansion . . . . .	79
5.2.2	Volumenausdehnung bei radialer Begrenzung . . . . .	80
5.3	Schlussfolgerungen . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Wechselwirkung zwischen Metallhydrid-Verbundwerkstoff und Reaktor</b>	<b>91</b>
6.1	Wirkung von Kräften im Druckbehälter . . . . .	91
6.2	Reaktorausrichtung und Positionierung des Ausdehnungsraums . . . . .	96
6.2.1	Vertikale Ausrichtung . . . . .	96
6.2.2	Horizontale Ausrichtung . . . . .	100

6.3	Strukturelle Alterung der Verbundwerkstoffe und Auswirkungen auf das Speichersystem . . . . .	104
6.3.1	Alterung bei freier Expansion . . . . .	104
6.3.2	Alterung unter erhöhter Rückstellkraft . . . . .	104
6.3.3	Alterung bei minimierter Volumenausdehnung . . . . .	106
6.4	Schlussfolgerungen . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
	<b>Anhang</b>	<b>121</b>
A.1	Anhang zu Kapitel 3 . . . . .	121
A.2	Anhang zu Kapitel 4 . . . . .	128
A.3	Anhang zu Kapitel 5 . . . . .	129
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>149</b>
	<b>Videoverzeichnis</b>	<b>153</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>154</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>155</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>157</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>159</b>



# ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
ENG	expandierter Naturgraphit
F-MHV	MHV enthält Flakes (Höhe ca. 60 $\mu\text{m}$ , Länge 0,1 bis 2 mm)
H/M	Wasserstoff-zu-Metallatom-Verhältnis im Feststoff
KDI	Konzentrations-Druck-Isotherme
LOT	Chargennummer
MOF	metal organic framework
MHV	Metallhydrid-Verbundwerkstoff
P1-MHV	MHV enthält Pulver 1 mit geringer Partikelgröße ( $d_{50,q_3^*} = 32 \mu\text{m}$ )
P2-MHV	MHV enthält Pulver 2 mit höherer Partikelgröße ( $d_{50,q_3^*} = 63 \mu\text{m}$ )
PEM	proton exchange membrane
PU-Schaum	Polyurethan-Schaum
SOFC	solide oxide fuel cell
$\alpha$	$\alpha$ -Phase
$\beta$	$\beta$ -Phase

SYMBOL	BEDEUTUNG	EINHEIT
$\epsilon$	Extinktion	
$\zeta$	Ausdehnungskoeffizient	
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\kappa$	totaler Wirkungsquerschnitt	$1 \text{ b} = 1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\mu$	chemisches Potential	$\text{J mol}^{-1}$
$\mu_r$	Reibungskoeffizient	
$\gamma_E$	Elastizitätsmodul	GPa
$\gamma_G$	Schubmodul	GPa
$\gamma_K$	Kompressionsmodul	GPa
$\nu$	Volumenanteil	
$\xi$	Schwächungskoeffizient	$\text{m}^{-1}$
$\xi'$	Massenschwächungskoeffizient	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$

SYMBOL	BEDEUTUNG	EINHEIT
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	Spannung	MPa
$\psi$	Faktor für den turbulenten Strömungsanteil	$\text{m}^{-1}$
$\Theta$	Winkel	°
$\Phi$	Porosität	Volumen-%
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$E$	Energie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$F$	Kraft	N
$H$	Enthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$I$	Intensität	
$M$	molare Masse	$\text{g mol}^{-1}$
$N_A$	Avogadro Konstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$N_F$	Anzahl der Freiheitsgrade	
$N_K$	Anzahl der Komponenten	
$N_P$	Anzahl der Phasen	
$Q$	Summenverteilung	%
$R_G$	universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R_{p0,2}$	Streckgrenze, 0,2 %	MPa
$S$	Entropie	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$T$	Temperatur	°C
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$a$	Temperaturdiffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$b$	durchstrahlte Länge	m
$c$	Konzentration	$\text{mol l}^{-1}$
$c_p$	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$d$	Durchmesser	m
$g$	Erdbeschleunigung	$9,81 \text{ ms}^{-2}$
$h$	Höhe	m
$k$	Gaspermeabilität	$\text{m}^2$
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg m}^{-3}$
$n$	Stoffmenge	mol
$p$	Gasdruck	bar
$q$	Dichtevertelung	-
$r$	Radius	m
$s$	Strecke	m
$t$	Zeit	s
$x$	Massenanteil	Masse-%

INDEX	BEDEUTUNG
D	Dissoziation
GGW	im Gleichgewicht befindend
H	bezogen auf Wasserstoff
Me	bezogen auf Metall
P	Physisorption
R	Reaktion
a	außen
abs	Absorption
ax	axiale Richtung
d	Detektor
des	Desorption
g	Gewicht
i	innen
k	kritisch
l	in Längsrichtung
min	minimal
max	maximal
pot	potentiell
proj	projiziert
r	Reibung
rev	reversibel
rad	radiale Richtung
t	bezogen auf Thermoelemente
tan	in tangentialer Richtung
z	Zentrum
0	Ausgangszustand bei t=0
10	für 10 %
50	für 50 %
90	für 90 %
⊖	unter Standardbedingungen
(Ausgeschriebene Indizes werden nicht aufgeführt.)	

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 MOTIVATION

### 1.1.1 VON FOSSILEN ZU ERNEUERBAREN ENERGIETRÄGERN

Die Förderung und Nutzung fossiler Energieträger hat Auswirkungen, die zum Beginn des Zeitalters der Industrialisierung nicht absehbar waren [28]. Die stete Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen (z.B. Kohle, Erdöl, Erdgas) erzeugt Emissionen von hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffoxiden und Wasser. All die emittierten Reaktionsprodukte sind Treibhausgase unterschiedlicher Aktivität und tragen zum Treibhauseffekt bei. Der natürliche Treibhauseffekt, zum Beispiel durch Wasser, ermöglicht das derzeit auf der Erde vorherrschende Leben [227]. Der anthropogene Treibhauseffekt wird durch eine übermäßige Emission von Treibhausgasen durch den Menschen verursacht. In den letzten 100 Jahren betrug die Klimaerwärmung 0,7 K. Im Vergleich zu natürlichen Klimaänderungen der Erde entspricht das einer Verzehnfachung der Geschwindigkeit [103]. Die Temperaturänderungen auf der Erde lassen sich nur schwer auf ihre eigentliche Ursache zurückführen, da viele Faktoren eine Rolle spielen [102]. Unumstritten ist jedoch, dass der anthropogene Anteil nicht zu vernachlässigen oder zu verleugnen ist [65, 227]. Extrapolationen zeigen, dass bis zum Jahr 2100 eine Erwärmung um 4 K möglich ist, wenn keine Änderungen im Verhalten der Menschen und der Wirtschaft eintreten. Wenn die politisch vereinbarten Klimaschutzziele eingehalten werden, kann, Modellen folgend, die Erwärmung im Idealfall unter 2 K gehalten werden [228, 236]. Die Folgen der Klimaerwärmung sind bereits spürbar. Es kommt zu Temperaturextrema, der Häufung von Naturkatastrophen und dem Abschmelzen der Polkappen. Das führt zu einer Erhöhung des Meeresspiegels, der Änderung der Salzkonzentration im Meerwasser und der Änderung von Strömungen [227]. Das ist nur der Beginn einer Vielzahl drastischer Folgen. Die Entwicklung von Technologien zur CO<sub>2</sub>-neutralen Erzeugung, Zwischenspeicherung und Nutzung von Energie spielen eine entscheidende Rolle, um die Energiewende voranzutreiben und die formulierten Klimaschutzziele zu erreichen [56, 166, 193, 194]. Wasserstoff ermöglicht CO<sub>2</sub>-neutrale Kreisläufe<sup>1</sup> aus der Wasserstofferzeugung mittels Elektrolyse [79, 135], der Speicherung des Wasserstoffs [54, 55] und der anschließenden Nutzung in der Brennstoffzelle [100, 139] oder dem Verbrennungsmotor [207]. Wasserstoff stellt deshalb einen sehr interessanten Energieträger dar [2, 257]. Die Wasserstoffspeicherung als Bindeglied zwischen der CO<sub>2</sub>-neutralen Wasserstofferzeugung und -verwertung spielt eine zentrale Rolle im Energiekreislauf.

---

<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>-Emissionen, die für die Herstellung von Apparaten und Anlagen entstehen, werden vernachlässigt. Energie wird ausschließlich aus erneuerbaren Quellen (Wasser, Wind, Solar) gewonnen und genutzt.

### 1.1.2 DIE SPEICHERUNG VON WASSERSTOFF

Wasserstoff hat eine gravimetrische Energiedichte von  $33,3 \text{ kWh kg}^{-1}$ , was ca. 300 % der Energiedichte von Diesel oder Benzin entspricht [205]. Die Dichte von Wasserstoff ist bei normalen Bedingungen mit  $0,09 \text{ kg m}^{-3}$  verglichen mit Diesel und Benzin sehr gering. Das verdeutlicht die Notwendigkeit von alternativen Speichermethoden. Es wurden in den letzten Jahren diverse Speicherkonzepte entworfen und Materialien entwickelt. Die Technologien lassen sich nach verschiedenen Kriterien wie zum Beispiel dem Aggregatzustand des Wasserstoffs bzw. des Wasserstoffträgers einteilen. In Abbildung 1.1 ist eine Auswahl von technisch weit entwickelten Speichertechnologien dargestellt.




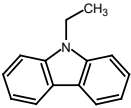


#### GASFÖRMIGE SPEICHERUNG

Die geringe Dichte von Wasserstoff bei normalen Bedingungen kann durch Kompression des Gases erhöht werden. Technischer Standard ist derzeit ein Gasdruck von 200 bis 300 bar in Stahlflaschen. In Hochleistungsspeichern, wie sie zum Beispiel in mit Wasserstoff angetriebenen Fahrzeugen eingesetzt werden, sind 700 bar Gasdruck erforderlich [117]. Für die Kompression des Wasserstoffs auf 700 bar ist allerdings Energie nötig. Es werden ca. 15 % des unteren Heizwerts von Wasserstoff für die Verdichtung auf 700 bar aufgewendet ( $5 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) [55]. Bei hohen Gasdrücken ( $>100 \text{ bar}$ ) muss Wasserstoff technisch gesehen als reales Gas betrachtet werden. Bei 700 bar ist damit maximal eine Dichte von  $37 \text{ g l}^{-1}$  möglich [55]. Um eine sinnvolle gravimetrische Speicherdichte im Hochdruckspeicher zu erreichen, werden Kunststoff- oder dünne Metallbehälter genutzt, die mit einer hoch belastbaren Kohlenstofffaser und einem Binder umwickelt werden [241]. Bei der Beladung eines Hochdruckspeichers kommt es durch die Verdichtung des Wasserstoffs zu einer starken Temperaturerhöhung [144]. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit des kohlenstofffaserarmierten Druckbehälters und die geringe Maximaltemperatur des Binders macht es notwendig, dass das Wasserstoffgas vorgekühlt bei  $-40^\circ\text{C}$  getankt wird. Die Speicherung von Wasserstoff unter hohem Druck ist die derzeit bevorzugte Methode [54].

#### FLÜSSIGE SPEICHERUNG

Die Siedetemperatur von Wasserstoff beträgt bei Normaldruck  $-253^\circ\text{C}$ . Die Inversionstemperatur des Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasserstoff beträgt  $-71^\circ\text{C}$ , weshalb Wasserstoff vor der Verflüssigung über das Linde-Verfahren (isenthalpe Expansion des komprimierten Gases) bis unterhalb der Inversionstemperatur gekühlt werden muss [1]. Für die Vorkühlung wird häufig flüssiger Stickstoff bei  $-196^\circ\text{C}$  genutzt [257]. Die erreichte volumetrische Speicherdichte des **flüssigen Wasserstoffs** ist mit  $71 \text{ g l}^{-1}$  hoch. Der Energieaufwand für die Verflüssigung des Wasserstoffs ist jedoch ein großer Nachteil. Er beträgt ca. 30 bis 40 % des unteren Heizwerts von Wasserstoff und damit 10 bis  $13 \text{ kWh kg}^{-1}$  [55, 257]. Eine flüssige Wasserstoffspeicherung bei  $-253^\circ\text{C}$  ist nur sinnvoll, wenn Tanksysteme thermisch isoliert werden. Beim Energieeintrag (Wärmeeintrag, exotherme Umwandlung von Ortho-Wasserstoff zu Para-Wasserstoff) kommt es zum Verdampfen des Wasserstoffs und nach dem Überschreiten des Maximaldrucks zum Öffnen von Sicherheitsventilen und zum Verlust des Wasserstoffs [81].

Als weitere flüssige **wasserstoffhaltige Verbindungen** sind Methan und Ammoniak zu nennen. Außerdem ermöglichen viele organische Verbindungen ebenfalls eine Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form. Die sogenannten „*liquid organic hydrogen carrier*“ (LOHC) nutzen die Hydrierung ungesättigter Bindungen in Kohlenwasserstoffen. N-Ethylcarbazol besitzt zum Beispiel sechs hydrierbare Doppelbindungen. Die Hydrierung kann an Ruthenium

(a)	Wasserstoffspeichertechnologien					
	gasförmig		flüssig		fest	
(b)	verdichtet	verdichtet, gekühlt	gekühlt	organische Verbindungen	interstitielle Hydride	komplexe Hydride
(c)	37 g H <sub>2</sub> /l	< 80 g H <sub>2</sub> /l	71 g H <sub>2</sub> /l	70 g H <sub>2</sub> /l	~100 g H <sub>2</sub> /l	100 - 150 g H <sub>2</sub> /l
(d)	100 Masse-%	100 Masse-%	100 Masse-%	4,5 - 7,2 Masse-%	1,8 Masse-%	6,7 - 18 Masse-%
						
(e)	25°C	-253 ... 25°C	-253°C	* 150°C	* ~25°C	* 135°C
(f)	700 bar	10 ... 350 bar	1 ... 10 bar	70 bar	~30 bar	100 bar
(g)	5,2 Masse-%	7,1 Masse-%	~6 Masse-%		0,85 Masse-%	0,25 Masse-%
(h)	26,5 g H <sub>2</sub> /l	44,5 g H <sub>2</sub> /l	~30 g H <sub>2</sub> /l	(N-Carbazol)	21,3 g H <sub>2</sub> /l (TiZrFeCrMnNi)	16,0 g H <sub>2</sub> /l (NaAlH <sub>4</sub> )

\* Bedingungen für die Hydrierung des Materials

**Abbildung 1.1:** Eine Auswahl möglicher Wasserstoffspeichertechnologien eingeteilt nach dem Aggregatzustand des Wasserstoffs bzw. des Wasserstoff enthaltenden Materials (a). Die Speichermethode (b) und die theoretisch erreichbaren Speicherdichten (c, d) sind im oberen Teil der Abbildung enthalten [7, 55, 254, 256]. Im unteren Teil sind Beispiele inkl. Reaktions- bzw. Betriebsbedingungen (e, f) und erreichte Speicherdichten (g, h) des Tanksystems dargestellt [3, 98, 113, 126, 223, 231]. Die gezeigten Hydridspeicher dienen der Demonstration der Technologie und sind in Forschungsprojekten entstanden [126, 231]. Die volumetrische und gravimetrische Speicherdichte wurde nicht optimiert. Der Vergleich zu den theoretisch erreichbaren Werten in Verbindung mit den geringen Gasdrücken zeigt das Potential der Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden.

auf Aluminiumoxid bei 10 bis 50 bar Wasserstoffdruck und einer Reaktionstemperatur von 80 bis 200 °C ablaufen. Die Reaktion ist mit 55 bis 65 kJ mol<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> exotherm. Die Rückreaktion (Dehydrierung) ist dementsprechend endotherm und wird bei 1 bis 5 bar H<sub>2</sub>-Gasdruck und einer Reaktionstemperatur von 80 bis 320 °C an Platin auf Aluminiumoxid durchgeführt [181]. Die großen Vorteile der Technologie sind, dass LOHC drucklos und in flüssiger Form transportiert werden können und das Medium verhältnismäßig billig ist [85, 223]. Nachteile können sich durch Verunreinigungen des Wasserstoffs durch ein Abdampfen der Organik oder einzelner organischer Fragmente bei den hohen Reaktionstemperaturen ergeben.

## FESTE SPEICHERUNG

Molekularer Wasserstoff bildet in hexagonaler Anordnung unterhalb von -259,19 °C einen Feststoff mit einer Dichte von 76,3 g l<sup>-1</sup> [97]. Verglichen mit der Dichte der flüssigen Phase ergibt sich allerdings kaum eine Steigerung. Die Bildung „metallischen“ Wasserstoffs in einem atomaren Gitter könnte eine enorme Steigerung der Dichte erzeugen [257]. Die Existenz dieser Phase wurde theoretisch hergeleitet [237]. Sie ist jedoch nur schwer nachweisbar. Bei Gasdrücken oberhalb von 3,25 · 10<sup>6</sup> bar wurde eine Strukturveränderung nachgewiesen [43]. Technische Relevanz hat diese Entdeckung bisher allerdings nicht.

Die Speicherung von Wasserstoff in oder an Feststoffen lässt sich bei moderateren Bedingungen realisieren. **Adsorptionsspeicher** nutzen die Van-der-Waals-Wechselwirkung von Wasserstoff mit Feststoffen, um eine Physisorption zu erreichen. Metallorganische Gerüstverbindungen, Zeolithe und Kohlenstoffnanoröhren sind Speichermaterialien mit der

entscheidenden sehr hohen Oberfläche [72]. Eine stabile Wasserstoffadsorption wird häufig erst bei tiefen Temperaturen erreicht. Typische Bedingungen sind  $-196\text{ °C}$  und 1 bar bis 15 bar Gasdruck. Es werden Speicherdichten von 2 Masse-%  $\text{H}_2$  bis 5 Masse-%  $\text{H}_2$  und  $20\text{ g H}_2\text{l}^{-1}$  erreicht [257].

Wasserstoff reagiert weiterhin mit vielen Metallen oder Metalllegierungen und formt **Metallhydride**. Dazu erfolgt nach der Adsorption an der Oberfläche die Dissoziation von Wasserstoff, die Absorption im Kristallgitter und die Bildung der Hydridphase. Bei der exothermen Reaktion kommt es zu einer Volumenausdehnung des Kristallgitters von 20 bis 33 Volumen-%. Die Reaktion ist reversibel und bis auf wenige Ausnahmen ( $\text{PdH}_{0,7}$ ) hat Wasserstoff im Metallhydrid eine negative Partialladung [97]. Die Reaktionsbedingungen für die Wasserstoffabsorption sind von dem zu bildenden Hydrid abhängig. Interstitielle Hydride bilden sich bereits bei Raumtemperatur, wohingegen Komplexhydride und Mg-basierte Legierungen höhere Reaktionstemperaturen fordern. Die höheren Temperaturen von 125 bis  $400\text{ °C}$  ermöglichen die Bildung von Hydriden mit höheren gravimetrischen Speicherdichten von bis zu 18 Masse-%  $\text{H}_2$ . Bei Komplexhydriden ergeben sich bei hohen Reaktionstemperaturen Versinterungen, Parallelreaktionen und Zersetzungen des Materials, sodass die Reversibilität nur eingeschränkt vorhanden ist. Die volumetrische Speicherdichte des Wasserstoffs in der festen Hydridphase ist mit ca.  $100\text{ bis }150\text{ g H}_2\text{l}^{-1}$  im Vergleich zu flüssigem Wasserstoff sehr hoch [254]. Die Reaktionsenthalpie erfordert eine Energieab- und -zufuhr, die für die Auslegung des Speichersystems beachtet werden muss. Oft werden Rohrbündelreaktoren mit hohen Oberflächen für den Energietransport genutzt. Die Abwärme von Brennstoffzellen wird häufig eingekoppelt, um die Wasserstoffdesorption zu begünstigen. Es ergibt sich damit während der Wasserstoffdesorption eine Energiesenke im System, die sich positiv auf die Auslegung von Kühlstrukturen auswirken kann.

Aus den Eigenschaften der Metallhydride ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungen, die bereits untersucht wurden. Die häufigste Anwendung ist die Wasserstoffspeicherung für die Versorgung von Brennstoffzellen zum Beispiel zur Energieversorgung in Minen [146], für die Versorgung von Schienenfahrzeugen [147], Flurfahrzeugen [126], für marine Anwendungen [16, 58, 75] und für stationäre Anwendungen [27, 124, 165]. Die Reaktionsenthalpie ermöglicht die Anwendung als thermischen Energiespeicher [11, 192]. Weiterhin ermöglicht die Thermodynamik eine thermo-chemische Kompression von Wasserstoff [127, 218], die Wasserstoffaufreinigung und die Trennung von wasserstoffhaltigen Gasgemischen [19, 149, 222].

## HYBRIDE SPEICHERTECHNOLOGIEN

Durch die Kombination verschiedener Speichertechnologien lassen sich Vorteile kombinieren. So kann unter hohem Gasdruck und zeitgleich niedriger Temperatur ein überkritisches Fluid mit sehr hoher Speicherdichte entstehen [3, 41]. Außerdem lassen sich Metallhydridspeicher mit hoher Porosität mit einem Hochdruckspeicher kombinieren. Die in der Porosität und dem Leerraum enthaltene Stoffmenge kann so einen hohen Beitrag zur Speicherkapazität liefern. Die geringe volumetrische Speicherdichte von Druckgasspeichern wird damit signifikant erhöht und die gravimetrische Speicherdichte nur leicht gesenkt [29–31, 221].

## 1.2 ZIELSTELLUNG UND GLIEDERUNG DIESER ARBEIT

Für jede Technologie, die erfolgreich aus dem Laborreifegrad in die Anwendung überführt werden soll, muss eine umfassende Kenntnis der Eigenschaften vorhanden sein. Metallhydridspeicher sind chemische Reaktoren mit festem Bett, bei denen einige Besonderheiten beachtet werden müssen. Das feste Reaktionsbett muss zum Beispiel wärmeleitfähig sein,



es muss Kontakt zur Behälterwand für den Energietransport bestehen, es muss mit Gas durchströmbar sein und es müssen die Folgen der Volumenänderung des Festbetts beachtet werden. Bei der zyklisch auftretenden Volumenänderung des Festbetts können Abrasionen entstehen, Kräfte wirken, Partikel migrieren und sedimentieren.

Ziele dieser Arbeit sind, die Folgen des Volumenänderungsverhaltens von Metallhydriden und Metallhydrid-Verbundwerkstoffen zu analysieren, zu bewerten und Folgen beziehungsweise Lösungen für den Werkstoff und die Reaktortechnologie abzuleiten. Als vielversprechende hydridbildende Legierungen werden eine  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung und eine Mg-basierte Legierung untersucht. Die  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung ist schon seit langem Gegenstand der Forschung und dient in dieser Arbeit als Modellsystem, das detailliert analysiert und diskutiert wird. Die Mg-basierte Legierung wurde im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt und es werden die wichtigsten Parameter diskutiert. Durch unterschiedliche Reaktionstemperaturen adressieren beide Legierungen unterschiedliche Anwendungen.  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierungen können energetisch mit PEM-Brennstoffzellen und den entstehenden Abwärmemetemperaturen von 80 °C gekoppelt werden [209]. Mg-basierte Legierungen benötigen Reaktionstemperaturen von ca. 300 °C und lassen sich mit keramischen SOFC-Brennstoffzellen thermisch koppeln. Hier entsteht nutzbare Abwärme auf einem Temperaturniveau von 300 bis 1000 °C [131]. Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und zur Erniedrigung der Porosität des Speichermaterials werden pulvermetallurgisch hergestellte Metallhydridverbundwerkstoffe (MHV) eingesetzt. Dazu werden die wasserstoffabsorbierenden Legierungen mit einer wärmeleitfähigen Zweitphase (hier: expandierter Naturgraphit, ENG) vermischt und zu stabilen Formkörpern verpresst. Die Volumenausdehnung der Verbundwerkstoffe kann im Speicherbehälter unterschiedlich beeinflusst werden. Es bestehen die drei folgenden Möglichkeiten, die in dieser Arbeit betrachtet werden:

- die freie Expansion,
- die axial freie und radial beschränkte Expansion,
- die axial und radial beschränkte Expansion.

Im letzten Fall würde die Volumenausdehnung des Kristallgitters in die Porosität des Verbundwerkstoffs eingeleitet werden. Als Folge entstehen Kräfte, die zu einer Verformung und zum Bersten der Speicherbehälter führen können, wenn sie in der Auslegung des Speicherbehälters nicht beachtet werden.

Im folgenden Kapitel 2 „Stand der Wissenschaft und Technik“ werden Grundlagen dargelegt, die für das Verständnis der folgenden Kapitel wichtig sind. Enthalten sind die Thermodynamik und Kinetik der Hydrierung, die Begründung des Einsatzes von Verbundwerkstoffen und allgemeine Ansätze zur Integration des Metallhydridbetts in den Reaktor. Im anschließenden Kapitel 3 „Experimentelle Durchführung“ wird die Legierungsherstellung, die Verbundwerkstoffherstellung und deren Charakterisierung dargestellt. Es wurden Methoden entwickelt, um in-situ mechanische Spannungen an zylindrischen Verbundwerkstoffen während der Hydrierung zu messen. Als weitere wichtige Methode wird die in-situ Neutronenradiographie und der dafür entwickelte Hydrierteststand beschrieben. In den anschließenden zwei Kapiteln werden zunächst die Materialsysteme auf die technische Anwendbarkeit untersucht (Kapitel 4 „Applikationsrelevante Eigenschaften der hydridbildenden Werkstoffe“) und es wird das Volumenänderungsverhalten analysiert (Kapitel 5 „Volumenänderungsverhalten von Metallhydrid-Verbundwerkstoffen während der Wasserstoffsorption“). In Kapitel 6 „Wechselwirkung zwischen Metallhydrid-Verbundwerkstoff und Reaktor“ erfolgt die Analyse der Integration des Festbetts in den Reaktor, der Wechselwirkung und der Alterung des Festbetts. Abschließend wird die Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Arbeiten gegeben.



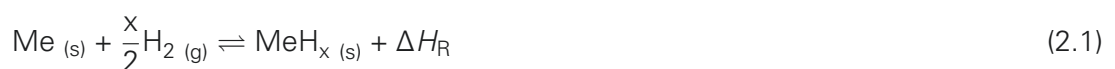
## 2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK

Metallhydride sind seit Jahren Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung [157, 215, 229, 254]. Die Ergebnisse aus den Bereichen Werkstoffwissenschaft, physikalische Chemie und chemische Reaktionstechnik wurden unter anderem für die Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden genutzt und erste Speichersysteme umgesetzt. Es folgt eine Auswahl wissenschaftlicher und technischer Grundlagen sowie technischer Konzepte, die für diese Arbeit und die Erreichung der formulierten Ziele in Abschnitt 1.2 wichtig sind. So werden zum Beispiel die Thermodynamik und Kinetik der Hydridbildung und die Folgen der Dilatation des Kristallgitters beschrieben. Darauf aufbauend werden fortschrittliche Metallhydrid-Verbundwerkstoffe (MHV) aus einer wasserstoffabsorbierenden Metalllegierung und einer wärmeleitfähigen Zweitphase eingeführt. Abschließend werden Metallhydridspeicher in die Verfahrenstechnik eingeordnet, Möglichkeiten zur Integration des Festbetts vorgestellt und Sicherheitsaspekte erörtert.

### 2.1 METALLHYDRIDE

#### 2.1.1 THERMODYNAMIK UND KINETIK

Die Bildung von Metallhydriden aus reinen Metallen oder intermetallischen Legierungen (Me) ist häufig exotherm und kann mit der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die Einteilung der Hydride  $\text{MeH}_x$  ist über verschiedene Kriterien möglich. Zum Beispiel lassen der Bindungstyp und die Reaktionstemperatur eine Einordnung zu. Es bilden sich ionische Hydride mit Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe (z.B.  $\text{NaH}$ ,  $\text{MgH}_2$  [120]), kovalente Hydride (z.B.  $\text{AlH}_3$  [257]) und komplexe Übergangsmetallhydride (z.B.  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  [20]). Neben den binären Metallhydriden (z.B.  $\text{ZrH}_2$ ) werden intermetallische Hydride, bestehend aus Element A und Element B, nach der Stöchiometrie eingeteilt (z.B.  $\text{AB}_5$ ,  $\text{LaNi}_5$  formt  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6-7}$  [120] oder  $\text{AB}_2$ ,  $\text{TiMn}_2$  formt  $\text{TiMn}_2\text{H}_3$  [151]). Die Hydride zeigen häufig eine Abweichung von der idealen Stöchiometrie. Die Zusammensetzung der Hydride ist in dem Fall substöchiometrisch. Die Reaktionstemperatur spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle und kennzeichnet die Randbedingungen für den Einsatz von Metallhydriden [49, 50].

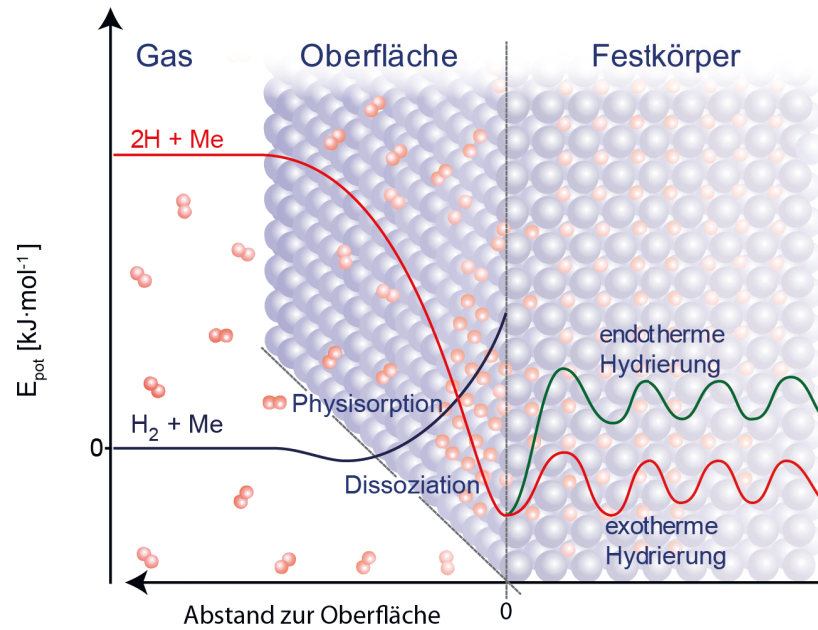
Hochtemperaturhydride, wie zum Beispiel  $\text{MgH}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , reagieren zwischen 300 °C und 400 °C. Intermetallische Legierungen, wie zum Beispiel  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6-7}$  und  $\text{TiMn}_2\text{H}_3$ , bilden sich bereits bei Raumtemperatur.

Die Bildung von Metallhydriden ist ein mehrstufiger Prozess, der vereinfacht schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Molekularer und atomarer Wasserstoff sind in Entfernung von der Oberfläche energetisch durch die Dissoziationsenergie getrennt ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ ,  $E_D = 435,99 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ ). Molekularer Wasserstoff wird an der Oberfläche des Metallpartikels physisorbiert (*Van-der-Waals*-Kräfte,  $E_P \approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und anschließend folgt die Dissoziation des Moleküls an katalytisch aktiven Zentren [254]. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen im Metall ( $\text{H/M} < 0,1$ ) wird Wasserstoff im Metallgitter gelöst (gelöster Wasserstoff,  $\alpha$ -Phase) [238]. Mit steigender Wasserstoffkonzentration ( $\text{H/M} > 0,1$ ) steigt die Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen und es kommt nach dem Erreichen der Löslichkeitsgrenze zur Keimbildung und zum Wachstum der Hydridphase ( $\beta$ -Phase) in Koexistenz mit der gesättigten  $\alpha$ -Phase. Im Übergang zwischen der  $\alpha$ -Phase und der  $\beta$ -Phase kommt es häufig zu einer Volumenausdehnung von 10 bis 20 Volumen-% des Kristallgitters [257].

Die Reaktionskinetik wird durch drei Faktoren stark beeinflusst [51]:

- Die **Partikelgröße** definiert die Oberfläche für den Stofftransport aus der Gasphase in die feste Phase und auch die maximal zu diffundierende Weglänge des dissoziierten Wasserstoffs im Feststoff. Geringe Partikelgrößen schaffen große Oberflächen und geringe Diffusionslängen, die sich positiv auf die Kinetik auswirken können. Eine geringe Partikelgröße schafft jedoch auch eine hohe Angriffsfläche für Kontaminationen, wie zum Beispiel die Oxidation mit Sauerstoff.
- **Katalysatoren:** Die Dissoziation von molekularem Wasserstoff an der Partikeloberfläche zu atomarem Wasserstoff kann durch katalytisch aktive Komponenten in der Legierung beeinflusst werden. Elemente der zehnten Nebengruppe (z.B. Ni, Pd, Pt) haben sich als sehr gute Katalysatoren der Dissoziation gezeigt. Für die Bildung von  $\text{MgH}_2$  hat sich außerdem die Zugabe von hydridbildenden Elementen, wie z.B. Ce, Nb, Ti, oder intermetallischen Legierungen, wie z.B.  $\text{LaNi}_5$  oder FeTi, bewährt [4, 115, 118, 186, 188, 233]. Oxide der Übergangsmetalle können ebenfalls eine katalytische Aktivität aufweisen und die Kinetik positiv beeinflussen [51].
- Die Diffusionsgeschwindigkeit ergibt zusammen mit der Wasserstoffkonzentration im Feststoff einen Massenstrom zum Reaktionsort. Die **Mikrostruktur** des Feststoffes beeinflusst wiederum stark die Diffusionsgeschwindigkeit des atomaren Wasserstoffs. Aufgrund der geringeren Metallatomdichte entlang der Korngrenzen ist die Wasserstoffdiffusion dort um bis zu eine Größenordnung erhöht [132]. Ein nanostrukturiertes Gefüge mit geringen Weglängen innerhalb des Korns nutzt diesen Vorteil und erhöht den Wasserstofftransport signifikant [247]. Das Einbringen von Defekten in das Kristallgitter erhöht ebenfalls die Wasserstoffmobilität [57]. Korngrenzflächen und Defektstellen werden außerdem positiv als Keimbildungsorte der Hydridphase beschrieben [249].

Die Thermodynamik der Metallhydridbildung lässt sich mit Hilfe von Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) beschreiben. Abbildung 2.2-A zeigt schematisch ideale KDI. Die Isothermen zeigen jeweils Gleichgewichtsbedingungen und können mit verschiedenen Methoden experimentell bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.4) [18, 21]. In der  $\alpha$ -Phase sind hohe Druckänderungen nötig, um eine Erhöhung des gelösten Wasserstoffanteils zu erreichen. Die Konzentrationserhöhung folgt dem *Sieverts-Gesetz* ( $c_{\text{H}_2} \propto \sqrt{p_{\text{H}_2}}$ ) [215]. Bei isothermer Prozessführung determiniert in diesem Bereich bis zum Plateaubeginn der Gasdruck die



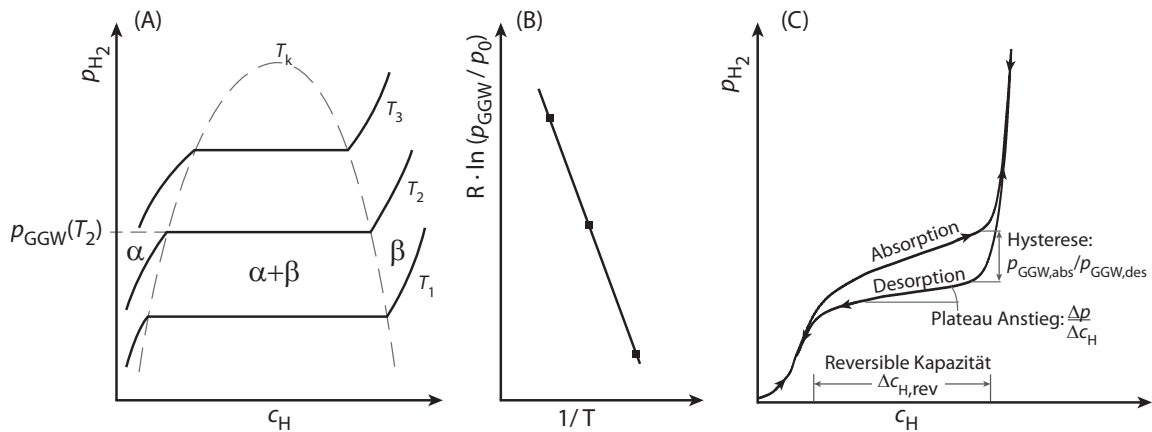
**Abbildung 2.1:** Eindimensionales *Lennard-Jones-Potential* von molekularem und atomarem Wasserstoff als Funktion des Abstandes zum Festkörper, nach [119, 254].

Wasserstoffkonzentration. Die Phasenregel nach *Gibbs*<sup>2</sup> ergibt im Bereich der  $\alpha$ -Phase zwei Freiheitsgrade: Druck ( $p$ ) und Temperatur ( $T$ ). Bei isothermer Prozessführung ist nur eine Abhängigkeit zum Gasdruck vorhanden. Nach Erreichen der vollständigen Sättigung des Kristallgitters mit gelöstem atomarem Wasserstoff, kommt es zur Bildung des Metallhydrids ( $\beta$ -Phase). Im Übergangsbereich zwischen den Phasen ist es möglich, hohe Wasserstoffmengen bei konstantem Gasdruck zu speichern. Es existiert ein Freiheitsgrad: die Temperatur. Da die Temperatur konstant ist, ändert sich keine Größe und es bildet sich ein Plateau aus [120]. Sobald die  $\alpha$ -Phase nicht mehr vorliegt, existieren erneut zwei Freiheitsgrade und eine Abhängigkeit zum Gasdruck [26]. Es löst sich weiterer Wasserstoff durch Druckerhöhung im Metallhydrid. Mit steigender Temperatur wird die exotherme Reaktion gehemmt und die Länge des Plateaus verkürzt sich ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_k$ ). Oberhalb der kritischen Temperatur  $T_k$  ist keine Bildung der Hydridphase in Form eines Plateaus erkennbar. Die Gleichgewichtsdrücke  $p_{GGW}$  der Plateaus verschiedener Temperaturen lassen sich über die inverse Temperatur auftragen und bilden so den Zusammenhang zur Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  und Entropie  $\Delta S_R$  über die *Van't Hoff*-Gleichung (Diagramm siehe Abbildung 2.2-B):

$$R_G \cdot \ln \left( \frac{p_{GGW}}{p_0} \right) = \frac{1}{T} \cdot \Delta H_R - \Delta S_R \quad (2.2)$$

Die Reaktionsentropie entspricht im Wesentlichen der Entropieänderung der Dissoziation von molekularem zu atomarem Wasserstoff und kann zu  $\Delta S_R \approx -130 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden [254]. Im *Van't Hoff*-Diagramm lässt sich die Entropie durch den Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der Ordinate bestimmen (siehe Gleichung 2.2) und die Reaktionsentropie über den Anstieg des Graphen. Die Reaktionsenthalpie ist außerdem proportional zur Stabilität des Hydrides [203].

<sup>2</sup> $N_K - N_P + 2 = N_F$ ;  $N_K$ -Anzahl der Komponenten,  $N_P$ -Anzahl der Phasen,  $N_F$ -Anzahl der Freiheitsgrade [44].



**Abbildung 2.2:** (A) Ideale Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI) mit abgeleitetem Van't Hoff-Diagramm (B) und Größen zur Beschreibung realer KDI (C), nach [199, 203]

Reale KDI besitzen selten flache und für die Ab- und Desorption deckungsgleiche Plateaus. Speziell bei intermetallischen Legierungen wird eine Neigung des Plateaus und eine Hysterese beobachtet. Die Gasdruckhysterese<sup>3</sup> und der Plateauanstieg sind schematisch in Abbildung 2.2-C dargestellt [199].

**Die Gasdruckhysterese** entsteht durch Spannungen im Kristallgitter, die bei der Hydrierung entstehen, sowie der plastischen und/oder elastischen Verformung bei der Ausdehnung des Kristallgitters [62, 82, 116]. Die Gasdruckhysterese repräsentiert damit die zusätzlich notwendige Energie zwischen der Wasserstoffab- und -desorption [32]. Häufig ist die Absorptionsisotherme schlechter reproduzierbar, sie zeigt einen steileren Anstieg und einen weniger gut definierbaren Endpunkt als die Desorptionsisotherme. Daher wird das Absorptionsplateau auch als meta-stabiler Zustand beschrieben und die Desorptionsisotherme als eigentliches Gleichgewicht dargestellt [61, 64, 120, 238].

**Die Plateausteigung** wird in der Literatur auf verschiedene Ursachen zurückgeführt, die nicht vollständig voneinander differenziert werden können. Die detaillierte Analyse des Plateauverlaufs lässt allerdings Abschätzungen zu den Einflüssen zu [129, 164]. In intermetallischen Legierungen sind häufig Inhomogenitäten des Kristallgitters verantwortlich für starke Plateauanstiege [164, 242, 243]. Die lokal unterschiedlichen Eigenschaften der geformten Hydride produzieren eine Überlappung der einzelnen Gleichgewichtsdrücke und erzeugen einen Anstieg des Plateaus. Die Materialchargengröße beeinflusst die Herstellungsrouten. Die verwendeten Methoden beeinflussen die entstehenden Inhomogenitäten [133]. Zur Erhöhung der Homogenität des Kristallgitters wird in der Regel eine Glühung eingesetzt, um das Kristallgitter zu homogenisieren und die Steigung des Plateaus zu senken [129, 167]. Weitere die Steigung beeinflussende Faktoren können Versetzungen und Aufstauungen von Versetzungen sein, die Spannungen im Kristallgitter produzieren und die mit der abrupten Ausdehnung des Kristallgitters bei der Bildung der Hydridphase entstehen [164]. Defekte im Kristallgitter und an der Oberfläche, wie zum Beispiel Oxide, können ebenfalls Spannungen produzieren und einen Einfluss auf das sich einstellende Gleichgewicht haben [234].

<sup>3</sup>Die Hysterese kann auch auf thermische Gradienten zurückgeführt werden. Für die KDI wird eine isotherme Messung angenommen und daher die Hysterese im Folgenden als Gasdruckhysterese beschrieben [64].

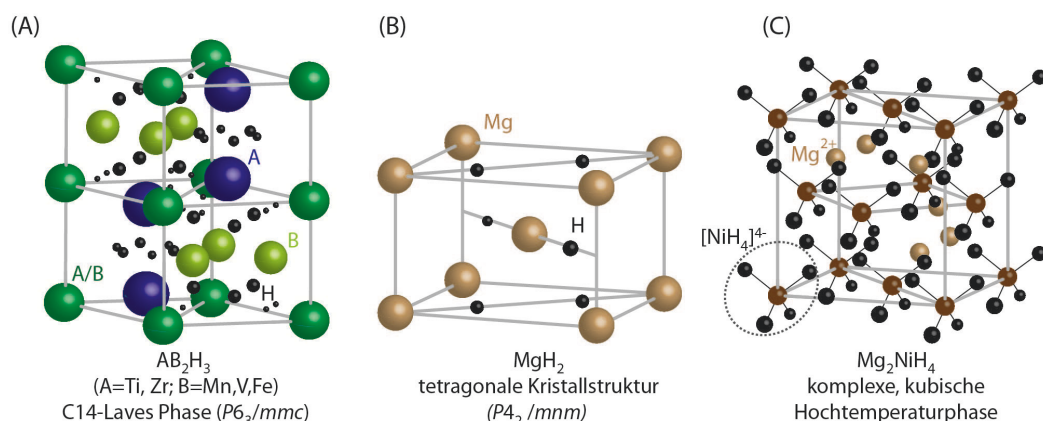
In dieser Arbeit sind zwei Materialsysteme relevant, die unterschiedliche Hydride bilden und sich stark in der Reaktionsenthalpie, Reaktionstemperatur und KDI unterscheiden:

- Die  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung (*Hydralloy*) formt das Hydrid  $\text{AB}_2\text{H}_3$  bei Raumtemperatur mit einer Reaktionsenthalpie von ca.  $26 \text{ kJ mol}^{-1}$  (siehe Abbildung 4.1) [88, 151, 255]. Bei Raumtemperatur sind Gasdrücke oberhalb von 8 bar  $\text{H}_2$  für die Hydridbildung notwendig [88].
- Die zweite Legierung ist  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ . Sie formt die Hochtemperaturhydride  $\text{MgH}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  oberhalb von  $300^\circ\text{C}$ . Es sind  $\text{H}_2$ -Drücke von ca. 2 bar nötig um die Hydridphase zu formen. Die Reaktionsenthalpie der Hydride beträgt 67 bis  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Hydride sind auch bei Raumtemperatur und ohne Wasserstoffatmosphäre thermodynamisch stabil [183]. Als weitere Hydridphase bildet sich  $\text{CeH}_2 / \text{CeH}_3$ . Die  $\alpha$ -Phase des Cerhydrids wurde bereits bei  $-177^\circ\text{C}$  und atmosphärischem Wasserstoffdruck nachgewiesen. Die Hydridphase ist sehr stabil und bereits bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck existent [134, 200]. Die hohe Reaktivität des Cers mit Wasserstoff macht es nur schwer möglich, Konzentrations-Gasdruck-Isothermen aufzuzeichnen. Oberhalb von  $500^\circ\text{C}$  wurden Gleichgewichtsdrücke von 0,01 Pa detektiert [159].

## 2.1.2 DILATATION DES KRISTALLGITTERS BEI DER HYDRIERUNG

Diverse Autoren haben für verschiedene Hydride mittels Diffraktion und dilatometrischen Messungen die Volumenausdehnung des Kristallgitters bei der Bildung der Hydridphase detektiert [13, 14, 59, 69, 152, 162, 219, 225]. Bei der Bildung der Hydridphase dehnen sich La-Ni-basierte Legierungen um 16,7 bis 24,5 Volumen-% aus [121, 152]. FeTi dehnt sich um 18 Volumen-% aus [59]. Mg oder Mg-Ni-basierte Legierungen dehnen sich um 28,0 bis 31,1 Volumen-% aus [38, 162].

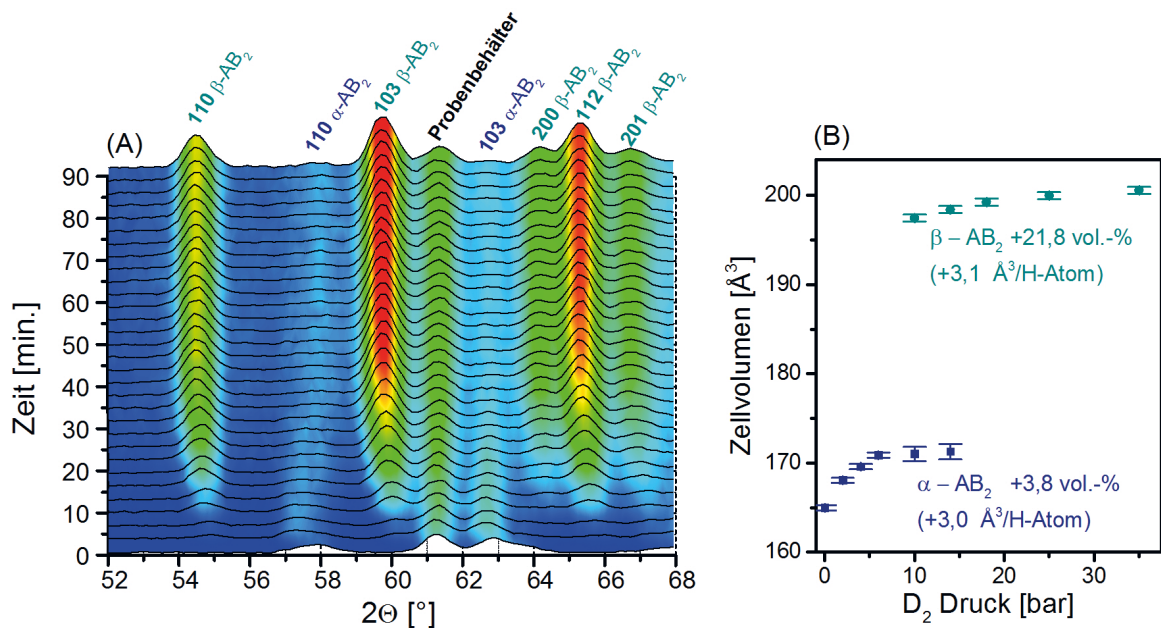
Abbildung 2.3 veranschaulicht die Kristallstrukturen der für diese Arbeit wichtigen Hydride<sup>4</sup>:  $\text{TiMn}_2\text{H}_3$  (Ti ist teilweise durch Zr substituiert, Mn durch V und Fe),  $\text{MgH}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .



**Abbildung 2.3:** (A) zeigt die tetragonale Kristallstruktur der hydrierten  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung ( $\text{AB}_2\text{H}_3$ -Typ), nach [151]. Die Größe der Wasserstoffatome kennzeichnet die räumliche Anordnung im Kristallgitter. (B) zeigt die tetragonal raumzentrierte Struktur von  $\text{MgH}_2$  [156]. (C) stellt die Raumstruktur der Hochtemperaturphase des  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  dar, nach [251].

<sup>4</sup>Das in der Legierung  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  vorkommende Cer liegt in einem kubisch flächenzentrierten Kristallgitter vor und sei hier der Vollständigkeit halber genannt. Cer bildet die Hydride  $\text{CeH}_2$  und  $\text{CeH}_3$ . Wasserstoff besetzt im Kristallgitter die Tetraeder- und Oktaederplätze [217].





**Abbildung 2.4:** (A) Diffraktogramme der in-situ Hydrierung der  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung (Typ:  $\text{AB}_2$ , A=Ti, Zr; B=Mn, V, Fe) und entstehende Hydridphasen bei 25 bar Deuterium und 25 °C. (B) Berechnete Volumina der Einheitszelle bei verschiedenen Wasserstoffdrücken einer Gleichgewichtsmessung bei 25 °C, nach [77].

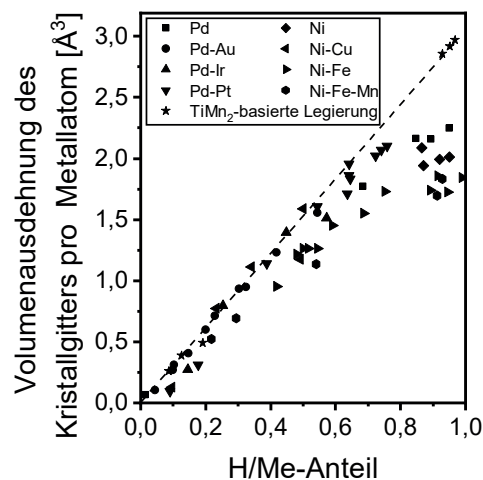
Die Volumenausdehnung ist aufgrund der Kristallstruktur und der Bindungsart für alle Materialien unterschiedlich:

- Das  $\text{TiMn}_2$ -basierte Material formt interstitielle Hydride [151].
- Aus Mg und Wasserstoff bildet sich  $\text{MgH}_2$  mit ionischem Bindungscharakter und einem kubischen Kristallgitter [246].
- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  ist ein Hydrid, in dem sich kovalent-ionische Bindungen zwischen Ni und Wasserstoff ausbilden. Es existieren unterschiedliche Kristallstrukturen bei niedrigen und hohen Temperaturen [245, 253]. In der Hochtemperaturstruktur ordnet sich H um Ni tetragonal und formt ein komplexes Anion  $[\text{NiH}_4]^{4-}$ , das durch ionische Bindungen in eine  $\text{Mg}^{2+}$  Matrix eingebettet ist [84, 251].

Die Volumenausdehnung des Kristallgitters der  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung ist in der Fachliteratur nur unzureichend beschrieben. Die Phasenentwicklung und die Volumenausdehnung wurde kürzlich von der Universität Krakau<sup>5</sup> mittels Neutronendiffraktometrie analysiert [77]. Abbildung 2.4-A zeigt die zeitliche Veränderung der Diffraktogramme und die zugeordneten Phasen bei konstantem Deuteriumdruck von 25 bar. Die zu Beginn gut identifizierbare  $\alpha$ -Phase verliert fortlaufend an Intensität. Die  $\beta$ -Phase wird nach der Entwicklung der  $\alpha$ -Phase detektiert und unterstützt den postulierten Mechanismus der Hydridbildung. In einem zweiten Experiment wurden verschiedene Gleichgewichtspunkte untersucht und statisch für verschiedene Wasserstoffdrücke Diffraktogramme aufgenommen. Die aus den Gitterparametern berechneten Zellvolumina und die entstehende Volumenänderung sind in Abbildung 2.4-B dargestellt. Das Kristallgitter dehnt sich durch die Lösung von Wasserstoff ( $\alpha$ -Phase) um 3,8 Volumen-% aus. Bei der Bildung der  $\beta$ -Phase erfolgt eine Ausdehnung von 21,8 Volumen-%. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den passenden KDI (siehe Abbildung 4.1, 25 °C) lässt eine Berechnung eines Metall zu Deuterium Atomverhältnisses zu. Bezieht man

<sup>5</sup>Das Material wurde vom Autor für die Analysen zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden von Dr. Łukasz Gondek durchgeführt. Es handelt sich nicht um ein eigens produziertes Messergebnis und daher wird die Messung an dieser Stelle im Vergleich zur Literatur diskutiert.

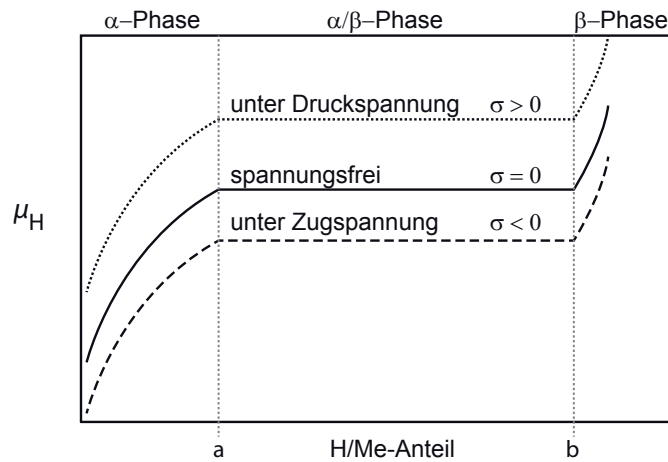
die Volumenausdehnung der Zelle auf die Anzahl der im Kristallgitter befindlichen Deuteriumatome, ergibt sich eine Volumenausdehnung je in der  $\alpha$ -Phase oder in der  $\beta$ -Phase befindlichem Deuteriumatom von ca.  $3 \text{ \AA}^3$ . Dieser Wert deckt sich mit den Literaturwerten [69, 210, 254]. Für interstitielle Hydride mit kubisch-flächenzentriertem Kristallgitter ist eine Zusammenstellung verschiedener Messungen in Abbildung 2.5 dargestellt [13, 70]. Die Gemeinsamkeit der dargestellten Hydride ist, dass sich die Kristallstruktur im Vergleich zum metallischen Zustand nicht ändert. Das Gitter wird gedehnt. Für diese einfachen Systeme ergibt sich ein weitgehend linearer Zusammenhang der Volumenausdehnung des Kristallgitters zur Wasserstoffkonzentration. Ebenfalls dargestellt ist die berechnete Volumenausdehnung des Kristallgitters der C14-Laves-Phase der TiMn-basierten Legierung bezogen auf die Metallatomanzahl. Der lineare Zusammenhang wird bestätigt. Im Vergleich der TiMn<sub>2</sub>-basierten Legierung dehnt sich das Kristallgitter von Mg bei der Hydrierung zu MgH<sub>2</sub> um 30,4 % aus. Das Kristallgitter des Mg<sub>2</sub>Ni dehnt sich bei der Wasserstoffaufnahme um 27,8 % aus [162].



**Abbildung 2.5:** Volumenausdehnung von Pd- und Ni-basierten Legierungen bei der interstitiellen Wasserstoffaufnahme (reine  $\alpha$ -Phase bzw.  $\beta$ -Phase), nach [13, 69]. Dargestellt ist die Ausdehnung des Kristallgitters dividiert durch die Anzahl der Metallatome in der Einheitszelle ( $\Delta V \cdot (V_0 \cdot n_{\text{Me}})^{-1}$ ), um verschiedene Strukturen vergleichen zu können. Die Daten für die Ti-Mn-V-Fe-Zr-Legierung (Hydralloy, LOT 152319) wurden berechnet [77].

### 2.1.3 EINFLUSS VON MECHANISCHEN SPANNUNGEN AUF DIE WASSERSTOFFSORPTION

Die Wasserstoffsorption lässt sich durch das Aufbringen mechanischer Kräfte und die Einschränkung der Volumenausdehnung des Metalls beeinflussen. *Flanagan et al.* beschreibt die Thermodynamik der Lösung von Wasserstoff in Metallen und der Bildung von Hydridphasen bei Systemen mit Mischungslücke [60]. Neben der genauen Analyse der Steigung des Plateaus von KDI-Kurven [61, 62, 64, 129, 164] lässt sich mit Hilfe des chemischen Potentials die Wirkung von Spannungen auf die Bildung der Hydridphase analysieren [63, 157]. In Analogie zu KDI lässt sich das chemische Potential bei isothermen Bedingungen darstellen (siehe spannungsfreier Zustand in Abbildung 2.6). Für eine Lösung von Wasserstoff im Kristallgitter muss das chemische Potential des Wasserstoffs in der Gasphase mindestens dem relativen chemischen Potential der Lösung entsprechen. Das relative Potential ist definiert zu:  $\Delta\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}} - \frac{1}{2} \cdot \mu_{\text{H}_2}^\circ$ . *Flanagan* kommt zu dem Schluss, dass bei einer reinen Lösungsreaktion ( $\alpha$ -Phase, Annahme: geringe Konzentration, hohe Verdünnung, keine Änderung der Kristallstruktur) sich kaum eine Volumenausdehnung entwickelt und eine homogene Spannung keinen Einfluss auf die Wasserstofflösung hat. Auch die maximal gelöste Menge



**Abbildung 2.6:** Qualitativer Einfluss von Druck- und Zugspannungen auf das für die Absorption notwendige chemische Potential von Wasserstoff  $\mu_{\text{H}}$  im Kristallgitter, nach [63, 157]. Für alle Isothermen gilt dieselbe Temperatur  $T$ .

an Wasserstoff (a, siehe Abbildung 2.6) wird nicht beeinflusst. Anders verhält es sich bei der Bildung der Hydridphase im Bereich der Mischungslücke (zwischen a und b in Abbildung 2.6). Die signifikante Volumenausdehnung<sup>6</sup> arbeitet gegen eine extern aufgebrachte Spannung, was zu einer Erhöhung des notwendigen chemischen Potentials zur Bildung der Hydridphase führt:

$$\Delta\mu_{\text{H}}^{\sigma>0} = \Delta\mu_{\text{H}}^{\sigma=0} + \sigma \cdot V_{\text{partiell,H}} \quad (2.3)$$

Im Gegensatz zu *Flanagan* und *Oates et al.* [63, 157] ist hier für eine bessere Vergleichbarkeit eine angelegte Druckspannung als positive Spannung definiert und eine angelegte Zugspannung ist dementsprechend negativ. Die Auswirkungen von Druck- und Zugspannungen sind in Abbildung 2.6 qualitativ dargestellt. Beim Einsatz von zusätzlichen mechanischen Druckspannungen kommt es zu einer Erhöhung des für die Hydrierung notwendigen chemischen Potentials. Das entspricht bei konstanter Spannung und Temperatur einer Erhöhung des notwendigen Gasdrucks für die Bildung der Hydridphase.

In der Praxis lässt sich der Effekt zum Beispiel bei Metallen beobachten, die bei sehr hohen Gasdrücken Hydride bilden. Die Nickel-Legierung  $\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}$  bildet zum Beispiel bei 25 °C erst ab ca. 6 kbar Wasserstoff eine Hydridphase und die Zersetzung setzt erst unterhalb von 3 kbar ein [12]. Die durch den Gasdruck wirkende Spannung wirkt der Volumenänderung der Wasserstoffabsorption entgegen, was die hohe Hysterese erklärt [61]. Für Hydride, die mit geringen Gasdrücken unterhalb von 100 bar arbeiten, ist der Einfluss der Spannung auf die Wasserstoffsorption nicht messbar [64]. Das trifft auf alle Hydride dieser Arbeit zu.

Ein weiteres Beispiel des Einflusses mechanischer Spannungen auf die Wasserstoffsorption zeigten *Haas et al.* [82, 83]. Sie beschreiben eine Abhängigkeit der aufgebrachten mechanischen Spannungen auf die Materialaktivierung, die Wasserstoffsorptionskinetik und Thermodynamik. Auf eine Schüttung einer  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung wurde über eine Druckschraube eine hohe mechanische Spannung von bis zu 120 MPa vor der ersten Wasserstoffsorption eingebracht. Evaluiert wurde die aufgenommene Wasserstoffmenge und der Druckverlust durch die Schüttung. Qualitativ konnte bewiesen werden, dass hohe mechanische Spannungen (>30 MPa) die maximale Wasserstoffkapazität senken. Bei einer aufgebrachten mechanischen Spannung von 100 MPa wurde eine Verringerung der

<sup>6</sup>Die Volumenausdehnung wird hier mit der Variable  $V_{\text{partiell,H}}$ , dem partiellen molaren Volumen des dissoziierten Wasserstoffs im Feststoff, dargestellt [61].



Wasserstoffaufnahme um 50 % detektiert und dabei sichergestellt, dass die verdichtete Pulverschüttung auch durchströmt wurde. Spannungsabhängig wurden außerdem Gleichgewichtsmesspunkte einer KDI ermittelt. Mit steigender mechanischer Spannung verschiebt sich die KDI, ähnlich wie bei der Erhöhung der Temperatur, zu höheren Gasdrücken. Das wird auch in den theoretischen Beschreibungen von *Flanagan et al.* bestätigt [63, 157]. Das chemische Potential der Hydrierung wird maßgeblich durch die Temperatur und die Wasserstoffkonzentration im Feststoff beeinflusst. Die Konzentration im Feststoff wird wiederum durch den Gasdruck und die Löslichkeit definiert. Hohe mechanische Spannungen (>30 MPa nach *Haas et al.* [82, 83]) fordern somit erhöhte chemische Potentiale, da die Volumenausdehnung des Kristallgitters behindert wird.

Mit der Annahme, dass ein ausreichend hohes chemisches Potential anliegt (zum Beispiel durch einen enorm hohen Gasdruck einiger 1000 bar) und ein hydrierbarer, räumlich eingeschlossener Feststoff Wasserstoff aufnimmt, würde sich das Kristallgitter minimal Ausdehnen. Die Hydridphase würde gebildet werden. Mit dieser Annahme lässt sich eine maximal mögliche Spannung berechnen, die aus der vollständigen Einschränkung der Volumenausdehnung resultiert. Sie entspricht der notwendigen Spannung, die nötig wäre, um das Metallhydrid um das Volumen  $\Delta V$ , das der Volumenänderung vom metallischen zum hydrierten Zustand entspricht, zu komprimieren. Es ist fraglich, ob eine Hydridphase gebildet werden würde, wenn keine Volumenausdehnung des Feststoffs möglich ist. Das chemische Potential würde maximal werden, wenn  $V_H$  gegen null tendiert. Die folgende Berechnung dient als Abschätzung der Größenordnung maximaler Spannungen und ist eine Grenzwertbetrachtung mit eingeschränkter Gültigkeit. Die Spannung  $\sigma_{\max}$  lässt sich aus den Materialeigenschaften des Hydrids wie folgt berechnen:

Der Kompressionsmodul  $\gamma_K$  definiert sich aus der Änderung des Volumens  $V$  bei aufgebrachter Spannung  $\sigma$ :

$$\gamma_K = -V \frac{\partial \sigma}{\partial V} \quad (2.4)$$

Bei einer Volumenänderung von  $V_{\text{Hydrid}}$  zu  $V_{\text{Metall}}$  lässt sich folgende Formel ableiten:

$$\gamma_K \cdot \ln \left( \frac{V_{\text{Hydrid}}}{V_{\text{Metall}}} \right) = -\Delta \sigma \quad (2.5)$$

Daraus folgt der direkte Zusammenhang zur aufgebrachten Spannungsänderung  $\Delta \sigma_{\max}$ , die aufgebracht werden müsste, um eine Volumenänderung der Hydridphase auf das Volumen der metallischen Phase zu erreichen. Das Kompressionsmodul lässt sich aus dem Elastizitätsmodul  $\gamma_E$  und dem Schubmodul  $\gamma_G$  berechnen. Nach *Zarshenas et al.* beträgt der Elastizitätsmodul für  $\text{MgH}_2$  88,6 GPa und der Schubmodul 36,4 GPa [250]. Das Volumen der Einheitszelle wurde von *Ono et al.* für Mg zu  $24 \text{ \AA}^3$  und für  $\text{MgH}_2$  zu  $31,7 \text{ \AA}^3$  bestimmt [162]. Es folgt:

$$\Delta \sigma_{\max} = -\frac{\gamma_G \cdot \gamma_E}{9\gamma_G - 3\gamma_E} \cdot \ln \left( \frac{V_{\text{MgH}_2}}{V_{\text{Mg}}} \right) = 14,8 \text{ GPa} \quad (2.6)$$

Am Beispiel des  $\text{MgH}_2$  ergibt sich eine maximale mechanische Spannung von ca. 15 GPa. Die Hydrierung von Mg unter diesen Bedingungen würde ein sehr hohes chemisches Potential erfordern. Die Größenordnung der berechneten Spannung dient als Anhaltspunkt für die in dieser Arbeit detektierten Spannungen.

## 2.2 VON PULVERSCHÜTTUNGEN ZU VERBUNDWERKSTOFFEN

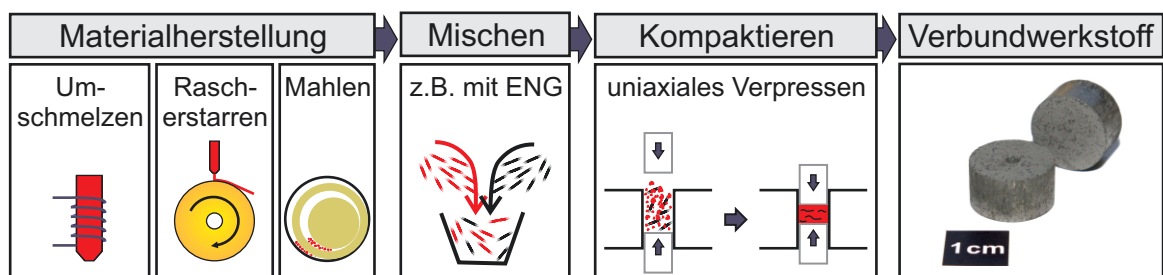
### 2.2.1 WÄRMELEITUNG UND WASSERSTOFFTRANSPORT

Die Wärmeleitung innerhalb von losen Pulverschüttungen ist aufgrund von Kontaktwiderständen zwischen den Partikeln sehr gering<sup>7</sup>. Das stellt in Kombination mit der hohen Reaktionsenthalpie einen limitierenden Faktor für die Hydrierung von Metallen, bzw. der Beladung ganzer Tanksysteme dar [125, 126]. Bei unzureichender Wärmeabfuhr während der Wasserstoffaufnahme steigt die Temperatur des Pulverbetts und die Hydridbildung wird gehemmt (siehe Unterabschnitt 2.1.1). Um diese Energietransportlimitierung auszuschließen, sind Wärmeleitfähigkeiten von 5 bis  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  im Speicherbett sinnvoll [170].

Ein exzellenter Gastransport wird in Pulverschüttungen durch hohe Porositäten und geringe Strömungswiderstände produziert. Die hohe Porosität der Pulverschüttung von bis zu 70 % produziert jedoch sehr geringe volumetrische Speicherdichten und mindert damit einen der größten Vorteile der metallhydridbasierten Wasserstoffspeichertechnologie: die hohe volumetrische Speicherdichte.

Um die effektive Wärmeleitfähigkeit im Speicherbehälter zu erhöhen und die Porosität zu senken, werden verschiedene Technologien erforscht. Es besteht die Möglichkeit, aktive und passive Wärmeleitstrukturen einzusetzen. In Prototypen wurden aktiv temperierte Rohre, wärmeleitfähige Bleche oder Metallschäume innerhalb und außerhalb des Behälters demonstriert [23–25, 36, 40, 73, 73, 109, 126, 140, 230].

Eine weitere elegante Lösung ist der Einsatz von Verbundwerkstoffen, die neben der wasserstoffabsorbierenden Metallegierung eine inerte wärmeleitfähige Zweitphase aus Al, Cu oder Graphit enthalten [33, 37, 110, 114, 177]. Eine Verdichtung der Mischung beider Phasen ergibt eine verminderte Porosität und eine gesteigerte volumetrische Speicherdichte. Die Herstellungsrouten sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Im einfachsten Fall wird eine Legierung aus den Elementen homogen erschmolzen. Anschließend wird sie einer Aufbereitung unterzogen, die unterschiedliche Gefüge innerhalb der Partikel, verschiedene Partikelgrößen und Partikelformen produzieren kann. Eine Verdüsung erzeugt zum Beispiel rascherstartende sphärische Partikel [5]. Eine Mahlung liefert häufig unregelmäßige bis spratzige Partikel [176]. Durch das Schmelzschleudern ergeben sich rascherstartende Flakes [177, 213, 252]. Nach der Durchmischung mit einer wärmeleitfähigen Zweitphase, zum Beispiel expandiertem Naturgraphit (ENG), wird die Mischung uniaxial verdichtet. Das Ergebnis ist ein stabiler Metall/Metallhydrid-Graphit-Verbundwerkstoff (MHV) mit Porositäten zwischen 15 und 30 Volumen-%.

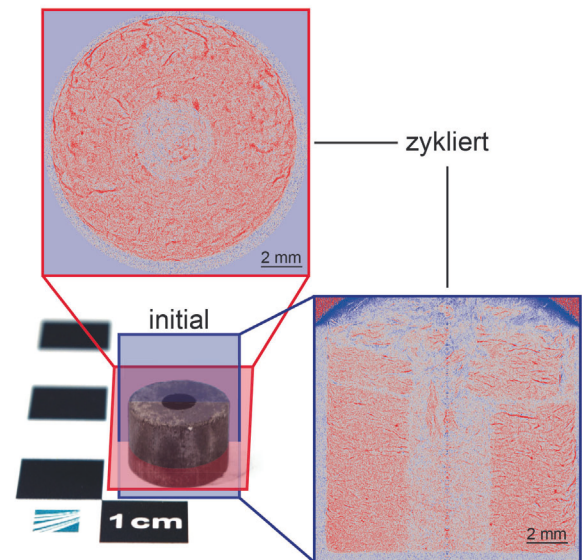


**Abbildung 2.7:** Route zur Herstellung von Verbundwerkstoffen aus einer wasserstoffabsorbierenden Phase und einer zweiten hoch wärmeleitfähigen Phase, nach [178].

<sup>7</sup>Übliche Werte sind  $0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{AB}_5$ -Legierungen und  $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{AB}_2$ -Legierungen [76].

Abbildung 2.8 zeigt den rekonstruierten Längs- und Querschnitt aus einer Neutronentomographie eines MHV mit gemahlene Pulverpartikeln nach der zyklischen Wasserstoffab- und -desorption [171]. Die roten Bereiche, die den MHV durchziehen, sind Graphitadern. Während der Verdichtung der Pulvermischung kommt es zu einer radialen Ausrichtung des Graphits und zu einer Kontaktbildung zwischen den einzelnen Graphitpartikeln. Die Graphitadern bilden ein wärmeleitfähiges Netzwerk, das Wärmeleitung in radialer Richtung begünstigt. Die Wärmeleitfähigkeit ist über den Volumenanteil im MHV skalierbar. Es wurden Wärmeleitfähigkeiten in radialer Richtung bis zu  $65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erreicht [177–179]. Kompaktierter expandierter Naturgraphit wird in der technischen Chemie zum Beispiel auch als Material für Gasdichtungen eingesetzt [208]. Die wärmeleitfähigen Adern behindern

daher den Gasfluss innerhalb des MHV und führen zu einem erhöhten Durchströmungswiderstand in axialer Richtung. Für die MHV stellt das keine Limitierung dar, da in technischen Systemen der Gasfluss in radialer Richtung realisiert wird. Die Durchströmbarkeit der MHV lässt sich über die Gaspermeabilität geometrieunabhängig quantifizieren [66, 130, 137, 224]. Nach einfachen Simulationen werden Stofftransportlimitierungen für MHV bei Gaspermeabilitäten unterhalb von  $7 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  möglich [174]. Im Ausgangszustand und im zyklerten Zustand konnten bisher keine limitierenden Gaspermeabilitäten für die hier benutzten Materialsysteme nachgewiesen werden [173, 175, 179]. Neben der radialen Ausrichtung des Graphits kann es auch zu einer radialen Ausrichtung der Metallpartikel kommen, wenn nicht sphärische Partikel eingesetzt werden. Mittels Schmelzschleudern hergestellte rascherstarrte Flakes richten sich im Verbundwerkstoff ebenfalls senkrecht zur Pressrichtung aus und können weitere Anisotropien erzeugen [173, 177, 178].



**Abbildung 2.8:** Längs- und Querschnitt eines MHV ( $\text{TiMn}_2$ -basierte Metalllegierung, 5 Masse-% expandierter Naturgraphit) rekonstruiert aus einer Neutronentomographie, nach [171].

## 2.2.2 FOLGEN DER VOLUMENÄNDERUNG BEI ZYKLISCHER HYDRIERUNG

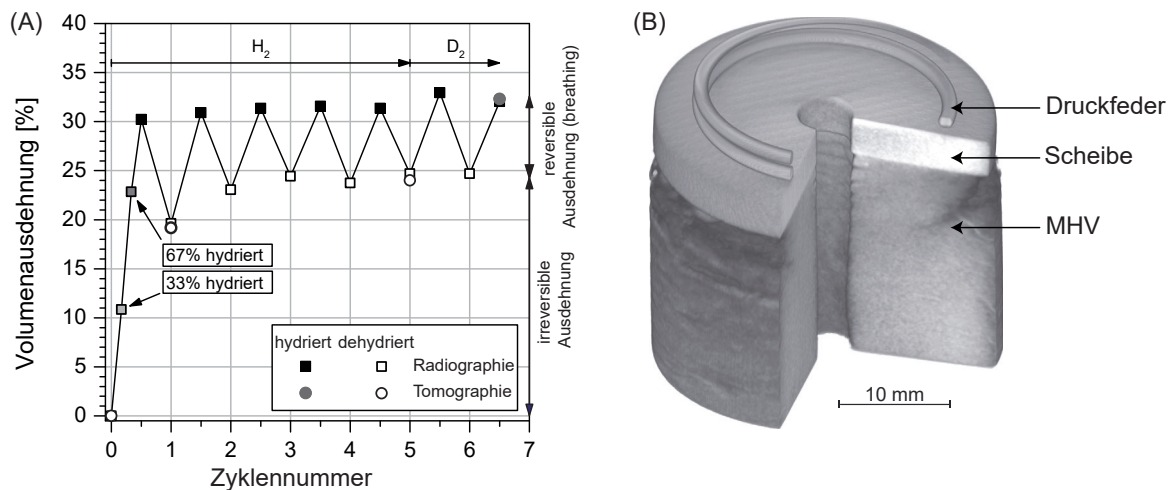
Die mikroskopische Volumenänderung des Kristallgitters bei der Hydridbildung wirkt sich makroskopisch auf einzelne hydrierende Partikel, Pulverschüttungen und den gesamten hydrierenden Verbundwerkstoff aus. Wasserstoffabsorbierende Übergangsmetalle sind häufig spröde Legierungen, die bei der Ausdehnung aufbrechen. Dieser Prozess wird als Dekrepitation beschrieben und ist in den ersten Hydrierungs-Dehydrierungszyklen am stärksten ausgeprägt [9]. *Saito et al.* berichten von einer starken Dekrepitation einer  $\text{Ti}_{0.71}\text{Zr}_{0.29}\text{Mn}_{0.8}\text{CrCu}_{0.2}$ -Legierung mit einer initialen Partikelgröße von  $150 \mu\text{m}$ . Nach 180 Zyklen wurde eine Partikelgröße von  $5,5 \mu\text{m}$  nachgewiesen, die sich in den nächsten 120 Zyklen nicht signifikant weiter änderte [197]. Die starken Kräfte, die dazu notwendig sind, entstehen durch die Einschränkung der Volumenausdehnung im Feststoff. Die Verkleinerung der Partikelgröße unterliegt einer unteren Grenze und erreicht im Laufe der Zyklisierung ein Gleichgewicht. Partikel dekrepitieren entlang ihrer Korngrenzen. Wenn Hydrierungsfronten (und damit Ausdehnungsfronten) das Korn durchlaufen, ist bei zu hohen mechanischen Spannungen ein erneuter Bruch des Kornes möglich. *Pohlmann et al.* zeigten in ihren Arbeiten, dass die Volumenaus-

dehnung der Partikel, deren Dekrepitation und Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit die Eigenschaften der MHV über die Zyklen stark beeinflussen können [173]. Die Partikel in Pulverschüttungen und im Verbundwerkstoff dekrepitieren im gleichen Maße. Lose Pulverschüttungen ermöglichen allerdings eine Migration und Sedimentation des feinen Anteils [161]. *Kim et al.* zeigten bereits 1998 MHV, die als Zweitphase eine Cu-Matrix und einen zusätzlichen Binder enthielten [111, 112]. Nach über 3000 Zyklen waren die MHV noch immer stabil und die Partikelmigration wurde durch den hohen Binderanteil verhindert. Etwa 30 % der im MHV enthaltenen Masse waren nicht hydrierbares Material. Das mindert die gravimetrische Speicherdichte.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Volumenausdehnung und die Veränderung der Eigenschaften in Pulverschüttungen zu quantifizieren. Die meisten Verfahren messen in-situ die teils elastische, teils plastische Dehnung der Behälterwand eines Druckbehälters, der mit einer hydrierbaren Metallschüttung gefüllt ist [6, 52, 121, 122, 138, 153, 154, 161, 184, 185, 197]. Da sich die Schüttung nicht frei ausdehnen kann, kommt es zu einer Ausdehnung in die Porosität des MHV und zu einer Spannungswirkung auf die Behälterwand. Es wurde in allen Untersuchungen ein Anstieg der Spannungen im Laufe der Zyklen detektiert, der auf die Aktivierung des Materials zurückgeführt werden konnte. Alle Autoren beschreiben einen Zusammenhang zur Porosität und zum Wasserstoffgehalt. Auch im dehydrierten Zustand konnten Spannungen nachgewiesen werden [6]. Es wurde festgestellt, dass die Spannungen abhängig von der Ausrichtung des Druckbehälters sind [185]. Weiterhin sind sie über die Länge des Behälters nicht homogen [6, 52, 122]. Die Größenordnung der berechneten Spannungen variiert stark zwischen 8 bis 280 MPa [52, 138, 153, 154] und ist von diversen Parametern, wie zum Beispiel dem Aufbau, der Messmethode, der Legierung und dem gewährten Freivolumen abhängig.

Dilatometrische Messungen bei axialer Expansion von Pulverschüttungen lassen genaue Aussagen über die vertikale Volumenausdehnung der Schüttung zu. In den Arbeiten von *Charlas et al.* [38] und *Galvis-Escobar et al.* [71] wurde die Ausdehnung einer Pulverschüttung über die Verschiebung eines auf der Pulverschüttung ruhenden und mit einer Feder fixierten Stempels gemessen. In Abhängigkeit von der Federkraft wurde für die Schüttung die Volumenausdehnung bestimmt. Bei geringen Federkräften steigt das Volumen der Schüttung von Zyklus zu Zyklus. Bei höheren Federkräften sinkt das Volumen und es kommt zu einer Verdichtung im Laufe der Zyklen. Partikeldekrepitation, Umordnungen und Partikelagglomerationen werden als Erklärung diskutiert. Die Reibung mit der Behälterwand wird jedoch nicht weiter beachtet. Bei einer Volumenausdehnung des Kristallgitters der untersuchten Ti-Zr-Mn-V-Legierung von 20,8 Volumen-% wurden Volumenausdehnungen der Schüttung zwischen 25 bis 33 Volumen-% zwischen der Wasserstoffabsorption und -desorption am Ende des Experiments festgestellt. Andere Verfahren nutzen zum Beispiel die optisch bestimmte Ausdehnung der Behälterwand, um Spannungen einer Pulverschüttung in verschiedene Raumrichtungen zu bestimmen [198]. Eine Mehrelektrodenanordnung wurde genutzt, um über elektrische Messungen die Kapazität zu bestimmen und daraus Porosität und Höhe einer Pulverschüttung abzuleiten [195]. Es gibt auch erste Ansätze, die Volumenausdehnung einer Pulverschüttung und die Auswirkungen zu simulieren [39, 48].

Die an Pulverschüttungen getesteten Verfahren wurden auf Verbundwerkstoffe übertragen. *Nachev et al.* bestimmten die radiale Ausdehnung von MHV indirekt, indem die Ausdehnung eines Hohlzylinders mit einem Dilatometer in axialer und radialer Richtung detektiert wurde [150]. Die Ausdehnung ließ sich in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil aufteilen. Nach der Aktivierungsphase wurde eine geringere irreversiblen Ausdehnung gemessen. Die Zugabe von 10 Masse-% ENG erzeugte eine deutlich geringere Ausdehnung in radialer Richtung. Es wurde diskutiert, dass Graphit als Stützmaterial oder Schmiermittel wirken kann, was zu einer besseren Verteilung von Kräften führt.



**Abbildung 2.9:** Volumenausdehnungsverhalten von MHV (TiMn<sub>2</sub>-basierte Legierung, 5 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck) und rekonstruierte Tomographie im deuterierten Zustand des Zyklus sieben, nach [87]. Der MHV wurde durch eine Edelstahlscheibe und eine Druckfeder fixiert.

Mit Hilfe von Neutronenradio- und -tomographie konnten *Herbrig et al.* die Volumenausdehnung und die Wasserstoffverteilung von axial frei expandierenden Verbundwerkstoffen quantifizieren [87]. Das benutzte Materialsystem ist, wie in dieser Arbeit, TiMn<sub>2</sub>-basiert und weist eine Volumenausdehnung des Kristallgitters von 22 Volumen-% auf (Vergleich Abbildung 2.4). Die Volumenausdehnung des Verbundwerkstoffs mit 5 Masse-% ENG setzt sich, ähnlich wie bei den Pulverschüttungen [38, 71], aus einem irreversiblen (ca. 25 Volumen-%) und einem reversiblen Anteil (ca. 7 Volumen-%) zusammen (siehe Abbildung 2.9). Der reversible Anteil ist über die Zyklisierung weitgehend konstant und wird in der Fachliteratur als „breathing“ (*Atmung*) des Materials beschrieben [71, 87]. Die Volumenausdehnung ist aufgrund hoher Wandreibung mit dem Behälter über die Höhe des MHV nicht konstant. Es zeigen sich außerdem Risse im oberen frei expandierenden Abschnitt des MHV. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass eine Ausdehnung in radialer Richtung den initialen Freiraum zwischen MHV und Behälterwand schließt und so den wichtigen thermischen Kontakt herstellt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Volumenausdehnung des Kristallgitters signifikante Folgen auf einzelne Partikel und ganze Speicherfüllungen (Schüttung, MHV) hat. Partikel dekrepitieren im Laufe der Hydrierung und senken die Partikelgröße stark. Mit der Verkleinerung der Partikelgröße ergeben sich Eigenschaftsveränderungen. Sowohl Pulverschüttungen als auch Verbundwerkstoffe dehnen sich über die Ausdehnung des Kristallgitters hinaus aus. Diese Ausdehnung lässt sich in einen irreversiblen und einen reversiblen Anteil unterscheiden. Die Integration des Festbetts in einen Reaktor muss stets unter der Berücksichtigung dieser Eigenschaftsveränderungen erfolgen. Der nächste Abschnitt erläutert die Grundlagen, die bei einer Integration des Festbetts beachtet werden müssen und setzt sie in Bezug zu Metallhydridspeichern.



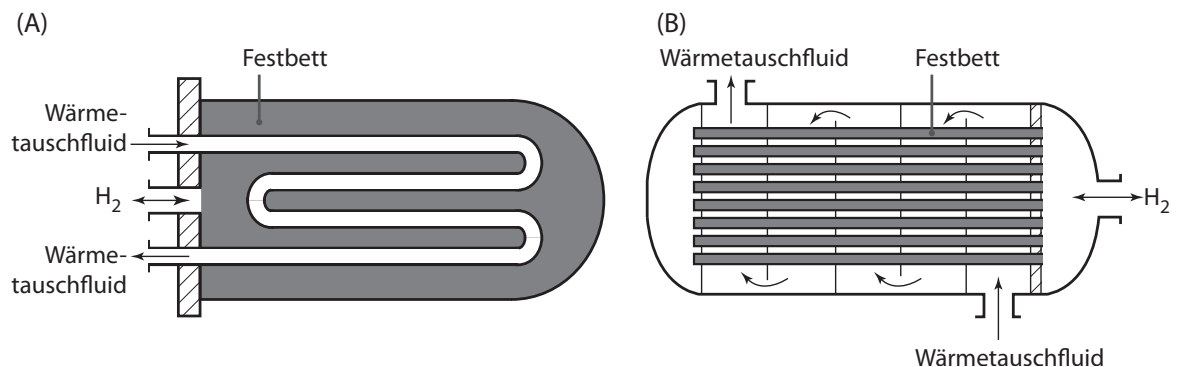
## 2.3 METALLHYDRIDSPEICHER

### 2.3.1 EINORDNUNG

Fluid-Feststoff-Reaktoren lassen sich auf verschiedene Arten unterscheiden, zum Beispiel nach der Temperaturführung (isotherm, adiabat, polytrop) oder der Einbringung des Feststoffs (ruhend Festbett, bewegtes Festbett, Wirbelschicht). Die Metallhydridbildung ist eine heterogen katalysierte Mehrphasenreaktion. Der Feststoff ist als das Metall bzw. Hydrid sowohl Reaktand als auch Katalysator. Die Reaktion verläuft unter Volumenabnahme des Gases und Volumenzunahme des Feststoffs. Weiterhin erfordert die hohe Reaktionsenthalpie einen entsprechenden Wärmetransport, um eine starke Temperaturänderung zu verhindern. Eine Erhöhung der wärmetauschenden Fläche ist zum Beispiel durch interne Strukturen möglich (siehe Abbildung 2.10-A). Außerdem lassen sich, in Anlehnung an die Ausführung von Rohrbündelwärmeübertragern, der Durchmesser des Festbettreaktors anpassen und die Rohre parallelisieren. Der entstehende Rohrbündelreaktor (siehe Abbildung 2.10-B) kann aus bis zu 35000 Rohren bestehen und aktiv temperiert werden [10]. Je nach Anwendung, Temperaturbereich und zu übertragender Wärmemenge ist das Wärmetauschfluid gasförmig (z.B. Luft) oder flüssig (z.B. Wasser, Öl). In technischen Systemen lässt sich die endotherme Desorption mit der Abwärme der Brennstoffzelle koppeln und es wird eine Wärmesenke im System geschaffen. Diese Senke kann Auswirkungen auf die Auslegung des Kühlkreislafs der Brennstoffzelle haben und beispielsweise die nötige wärmeübertragende Fläche verkleinern. Das Resultat wären sowohl Kosten- als auch Gewichtersparnis im Vergleich zu energetisch nicht gekoppelten Systemen.

### 2.3.2 INTEGRATION DES METALLHYDRIDBETTS

Die Integration des Metalls in den Reaktor und die Pufferung der Volumenausdehnung ist ein zentrales Element der Auslegung. Zu wenig Freivolumen innerhalb des Speichers würde durch die Volumenexpansion des Metalls zusätzliche auf die Behälterwand wirkende Spannungen verursachen. Diese Spannungen müssten entsprechend berücksichtigt werden. Der einfachste und häufig angewandte Fall ist, den Behälter mit einer granularen Schüttung zu füllen und ca. 20 Volumen-% Ausdehnungsraum zu gewähren [34]. *Capurso et al.* erreichten mit diesem Verfahren eine Porosität der Schüttung von 45 Volumen-%. Im Laufe der Aktivierung dekrepitieren die Granulen zu einem feinen Pulver, sodass von einem Pulverbett mit geringer Wärmeleitfähigkeit gesprochen werden kann. Alternativ kann auch direkt eine Pulverschüttung mit hoher Oberfläche in den Reaktor eingebracht werden. Beide Formen



**Abbildung 2.10:** Mögliche Bauweisen von temperierten Metallhydridspeichern. A-Festbettreaktor mit internem Wärmetauscher. B-Festbett-Rohrbündelreaktor mit maximaler Oberfläche für dynamische Anwendungen, nach [26].

haben den Nachteil, dass eine Migration feiner Partikelfractionen in Richtung des Gasflusses und eine Sedimentation der Partikel in Richtung der Schwerkraft erfolgen kann. Eine Verdichtung der Schüttung am Boden des Reaktors könnte lokal mechanische Spannungen bei der Volumenausdehnung erzeugen und den Schwerpunkt des Reaktors verschieben. Je nach Ausrichtung des Reaktors kann die lokale Verdichtung Folgen auf Anbauten oder den Aufstellort haben.

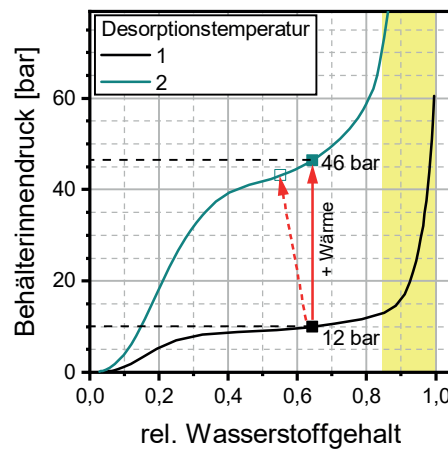
Der Einsatz von geordneten Packungen, zum Beispiel durch gekammerte Bereiche im Reaktor (einem Hordenreaktor ähnlich) oder Formkörper (MHV), behindert die Partikelmigration erheblich und die damit verbundenen Folgen [96]. Stabile Verbundwerkstoffe können, wie auch in dieser Arbeit, die Wärmeleitfähigkeit erhöhen, die Porosität senken und die Partikelmigration einschränken. In Bezug auf die Volumenausdehnung wurden in anderen Arbeiten bereits verschiedene Formen der Körper vorgeschlagen, die eine Volumenausdehnung berücksichtigen [22]. Der Ausdehnungsraum kann bei rotationssymmetrischen Formkörpern mit eckiger Querschnittsfläche in radialer Richtung zur Verfügung gestellt werden [15]. Bei Formkörpern ist zu beachten, dass trotz starker Ausdehnung in radialer Richtung ein Wandkontakt vorhanden sein muss, um den Wärmetransport zu ermöglichen. Eine Änderung der zylindrischen Form ist daher nur für spezielle Anwendungen sinnvoll.

Der Gasdruckverlust durch das Metallhydridbett ist speziell für kleine Partikeldurchmesser und Formkörper nicht vernachlässigbar [82]. Die durchströmte Länge durch das dicht gepackte Festbett sollte daher nicht zu groß gewählt werden. Eine axiale Beaufschlagung eines Festbetts mit geringem Durchmesser und großer Länge, wie zum Beispiel in einem Rohrbündelreaktor, wäre mit einem großen Druckverlust verbunden. Daher wurde in der Vergangenheit mit Erfolg versucht, eine zentrische oder periphere Wasserstoffeinleitung zu realisieren [15, 22]. Der Einleitungsbereich muss vor einer Zuschüttung oder Zusetzung geschützt werden. Systeme, die Vliesmaterialien, Drahtgestricke, Sintermetalle, Gewebesläuche, Teflon oder gelochte Elemente enthalten, sind vorstellbar [96]. Axial eingebrachte Sintermetallfilter haben sich dafür in der Vergangenheit bewährt [68, 88].

### **2.3.3 RANDBEDINGUNGEN UND SICHERHEITSASPEKTE**

Die folgende Aufstellung von Sicherheitsaspekten und Randbedingungen, die für die Auslegung des Druckbehälters wichtig sind, folgen dem Lebenszyklus eines Metallhydridspeichers:

1. Die initiale Materialaktivierung nach der Befüllung des Speichers dient dem Aufbrechen von Oxidhäuten. Abhängig vom Materialsystem kann eine erhöhte Temperatur sinnvoll sein. Die Maximaltemperatur fließt in die Materialauswahl des Druckbehälters und die Auslegung ein.
2. Während der Absorption des Wasserstoffs kommt es zu einer Volumenabnahme des freien Gasraumes und einer Volumenzunahme des Feststoffs. Wird die Ausdehnung eingeschränkt, kommt es zu mechanischen Spannungen auf innere Einbauten und/oder die Behälterwand von bis zu 150 MPa [82] (siehe Unterabschnitt 2.2.2). Untersuchungen an dünnwandigen Druckbehältern, gefüllt mit einem hydrierbaren Metallpulver, zeigten deutliche Verformungen der Behälterwand nach der Wasserstoffaufnahme und illustrierten die hohen möglichen Kräfte [127, 184, 185].
3. Die beschriebene Partikeldekrepitation birgt die Gefahr, dass der feine Anteil des Festbetts migriert oder sedimentiert. Eine Verdichtung des Materials am Behälterboden erhöht die Möglichkeit, dass durch die Volumenausdehnung Kräfte entstehen. Feine migrierende Fraktionen des Festbetts können die Funktion von Ventilen beeinflussen. Im schlimmsten Fall können sie ihre Funktion verlieren.



**Abbildung 2.11:** Verhalten des Behälterdrucks bei Erwärmung und konstantem Wasserstoffgehalt im Metallhydrid mit geringem Freivolumen. Details zur Interpretation sind in Punkt sechs der Aufzählung enthalten.

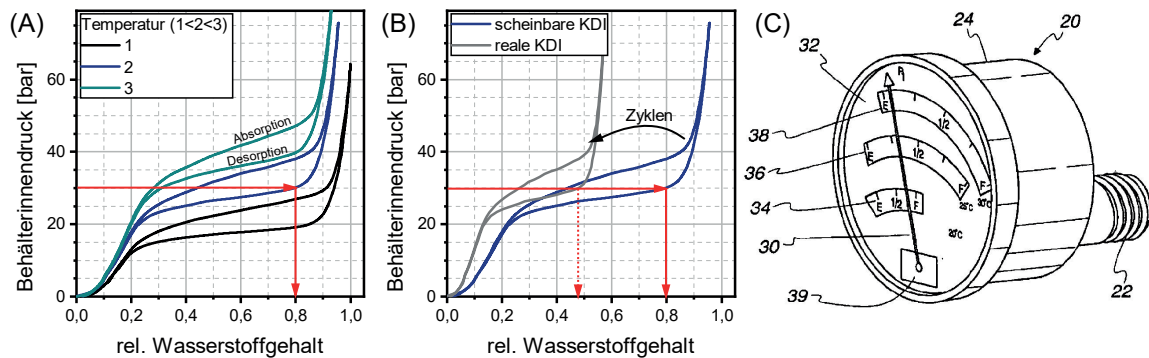
4. Die Durchströmung und die Wärmeleitfähigkeit des Festbetts müssen ausreichend hoch sein, um eine starke Limitierung der Reaktion zu verhindern. Die benötigte Geschwindigkeit sollte von der Anwendung des Metallhydridspeichers abgeleitet werden, um unnötiges Volumen und unnötige Masse so gering wie möglich zu halten.
5. Bei einem unkontrollierten Wasserstoffaustritt führt die endotherme Desorption zu einem Abkühlen des Metallhydridspeichers [15]. Die Freisetzung des Wasserstoffs wird gehemmt und die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von explosionsfähigen Gemischen positiv limitiert.
6. Ein unkontrolliertes Aufheizen des Speichers sollte vermieden und durch Ventile abgesichert werden. Ein unter niedrigen Temperaturen gefüllter Metallhydridspeicher kann bei einer Erwärmung ein Vielfaches des initialen Gasdrucks entwickeln (siehe Unterabschnitt 2.1.1). Abbildung 2.11 enthält ein reales Beispiel. Der rote Pfeil zeigt die Druckerhöhung zwischen zwei Isothermen bei geringstem Freivolumen innerhalb des Speichers. Bei einer Erhöhung der Temperatur des Speichers um 50 K (Isotherme 1 zu Isotherme 2) erhöht sich der Gasdruck um 300 % in der Plateauregion. Erfolgt eine Temperaturerhöhung im  $\beta$ -Phasen-dominierten Bereich (gelb hinterlegt), ist eine exponentielle Druckerhöhung die Folge. Abhilfe schaffen Sicherheitsventile, die eine Entlastung des Systems zulassen oder freie Volumina, die die Druckerhöhung mindern (gestrichener Pfeil in Abbildung 2.11).
7. Nach Kontaminationen mit Fremdgasen (z.B. Oxidation mit  $O_2$ ) kann eine erneute Aktivierung des Materials sinnvoll sein. Dazu kann ein Aufbrechen der Oxide durch thermische Spannungen und/oder die Penetration mit hohem Wasserstoffdruck erreicht werden. Eine alternative Methode ist das Einbringen von mechanischen Kräften auf die Partikel, um die oberflächlichen Oxide aufzubrechen. Ein erneutes Mahlen/Pressen des Materials oder Ultraschallsonden im Festbett sind denkbar.

Einige der aufgeführten Punkte finden bereits Beachtung in der *DIN ISO 16111* aus dem Jahr 2008, die die Zertifizierung von transportablen Gasspeichern auf Metallhydridbasis behandelt [99]. Beschrieben werden Grundlagen des Designs und zu beachtende Belastungen, die zum Beispiel aus der Volumenexpansion entstehen können. Abgeleitet werden Prüfverfahren, die einen sicheren Betrieb des Speichers garantieren sollen.



### 2.3.4 ABSCHÄTZUNG DES FÜLLSTANDS

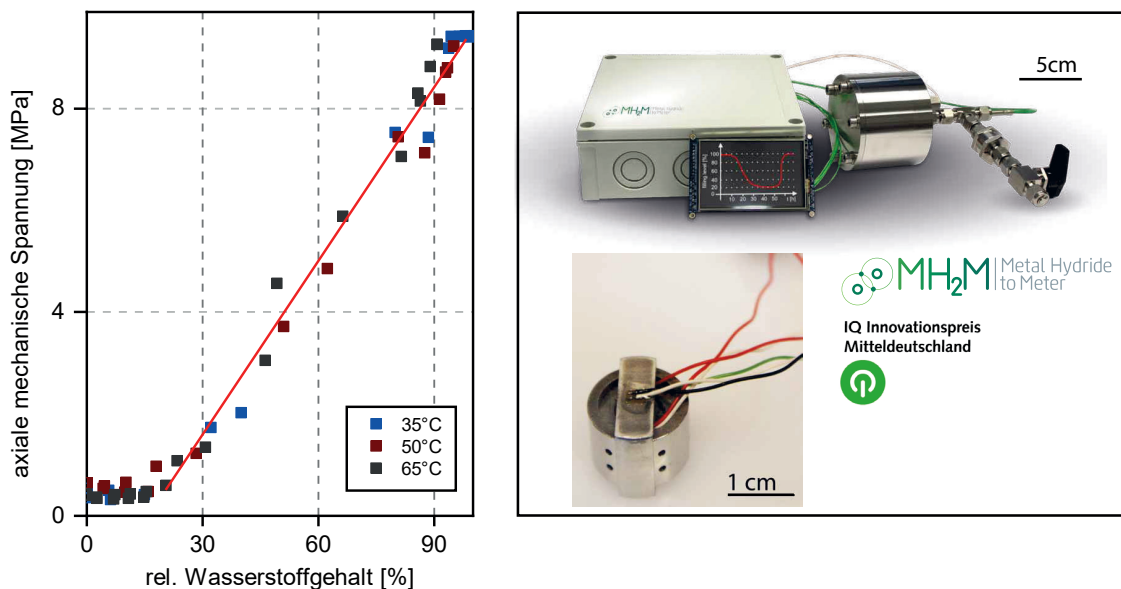
Für die Nutzung von Speicherbehältern jeder Form ist der Füllstand eine essentielle Information. Der Füllstand von Flüssigkeitsspeichern wird häufig über den linearen Zusammenhang mit der Höhe der Oberfläche ermittelt. Gasspeicher nutzen eine Druckmessung, um den Füllstand mit dem realen Gasgesetz zu berechnen. Sorptionsspeicher können weder die eine noch die andere Technologie nutzen, da viele Abhängigkeiten der Messgröße bestehen [182]. Für die Abschätzung des „Füllstands“ von Metallhydriden lässt sich zum Beispiel die Änderung der Gleichgewichtsbedingungen (Gasdruck/Temperatur, [180]), der Materialeigenschaften [67, 136, 207] oder der Höhe von Pulverschüttungen [211, 212] ausnutzen. Für Tanksysteme kann außerdem der Eingangs- und Ausgangsvolumenstrom bilanziert werden [189].



**Abbildung 2.12:** A- Vorgehen zur Bestimmung des Füllstands eines Sorptionsspeichers mittels Gasdruck- und Temperaturmessung. B- Verschiebung der KDI nach einer Kontamination des Systems. C- Beispiel einer Füllstandsanzeige für die Füllstandsmessung, aus [42]. Gasdruckhysterese und Kontaminationsgrad werden nicht berücksichtigt.

Nach einer engmaschigen Charakterisierung der Thermodynamik des wasserstoffabsorbierenden Materials könnte im *Gleichgewicht* ein Vergleich der KDI mit der Speicherbetttemperatur und dem Gasdruck durchgeführt werden. Bei bekannter Reaktionsrichtung kann die Gasdruckhysterese beachtet und der Füllstand nach Abbildung 2.12-A bestimmt werden. Ein Ausführungsbeispiel eines möglichen Sensors ist in Abbildung 2.12-C dargestellt [42]. Die dort genutzte eigentliche Druckanzeige wird mit unterschiedlichen Temperaturskalen zu einer Füllstandsanzeige kombiniert, die lediglich für die Entladung des Speichers gültig ist. Abbildung 2.12 zeigt beispielhaft KDI, die einen relativ großen Plateauanstieg aufweisen. Materialsysteme mit geringem Anstieg lassen sich mit dieser Methode nur sehr schwierig vermessen, da geringste Gasdruckänderungen große Unterschiede im Füllstand erzeugen können. Der Fehler der Methode ist damit relativ groß. Abbildung 2.12-B zeigt ein weiteres Problem, das auftritt, wenn das Speichermaterial durch z.B. Verunreinigungen kontaminiert wird und inaktive Fraktionen im Speicherbett entstehen. Diese Fraktionen nehmen nicht an der Reaktion teil. Der Gasdruck und das Druckplateau bleiben davon unangetastet. Die reale KDI wird zu geringeren Konzentrationen gestaucht. Die scheinbare KDI zeigt das Ausgangsverhalten des Materials und würde für die Füllstandsbestimmung herangezogen werden. Es erfolgt eine Fehleinschätzung. Im Laufe der Zyklen kann sich dieser Zustand verschlimmern. Reproduzierbare Methoden, die den „ist“-Zustand *in-operando* abbilden, sind bisher nicht verfügbar.

In einer vorangegangenen Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um den Füllstand von Metallhydrid-Verbundwerkstoffen zu bestimmen [91]. Eine makroskopische Einschränkung der Volumenausdehnung von MHV führt dazu, dass die Volumenausdehnung des Kristallgitters in die Porosität des MHV eingeleitet wird. Dabei entsteht eine messbare Rückstellkraft.



**Abbildung 2.13:** (A) Linearer Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration und der axialen Spannung eines Verbundwerkstoffes im Plateaubereich der Hydridbildung (TiMn<sub>2</sub>-basiert, 5 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck). (B) zeigt Ausführungsbeispiele der technischen Umsetzung erster Prototypen zur Bestimmung des Füllstands. Die Technologie wurde im Jahr 2015 mit dem *IQ-Innovationspreis* in der Kategorie „Energie/Umwelt/Solarwirtschaft“ ausgezeichnet [143].

Abbildung 2.13-A zeigt den relativen Wasserstoffgehalt als „Füllstand“ des MHV und die entstehende axiale Spannung für verschiedene Temperaturen. Wie Abbildung 2.5 zeigt auch Abbildung 2.13-A einen weitgehend linearen Zusammenhang. Im Bereich der  $\alpha$ -Phase erfolgt kaum eine Volumenausdehnung und daher ist auch kaum eine Kraftentwicklung messbar. Sobald die  $\beta$ -Phase gebildet wird, expandiert das Kristallgitter und emittiert eine Kraft bei Expansion in die Porosität des MHV. Für technische Wasserstoffspeichieranwendungen ist dieser Übergangsbereich in der Plateauregion des Gasdrucks der wichtige Bereich, da viel Wasserstoff ohne Druckänderung entnommen werden kann. Dieser Bereich wird durch die Sensorik linear abgedeckt. Ausführungsbeispiele der Sensoren sind in Abbildung 2.13-B enthalten. Die Sensorik lässt sich im Bypass einer bestehenden Anwendung installieren und im Festbett des Reaktors selbst unterbringen. Bedingungen für die genaue Füllstandsmessung sind, dass im Festbett und im Sensor das gleiche Material enthalten ist und die gleichen Bedingungen ( $T, p$ ) vorliegen. Bei einer Kontamination des Materials im Tanksystem und im Sensor, würde sich die aktiv hydrierbare Metallpartikelfraktion verringern und die emittierte Spannung würde sinken. Über den zeitlichen Verlauf der maximalen Spannungen bei voller Beladung, lassen sich Aussagen über den Alterungszustand des Materials ableiten („state-of-health analysis“). Die Technologie wurde patentiert und im Jahr 2015 mit dem *IQ-Innovationspreis* in der Kategorie „Energie/Umwelt/Solarwirtschaft“ prämiert [94, 143]. Die technische Umsetzung und die Miniaturisierung der Füllstandssensorik war nur am Rande Inhalt dieser Arbeit und wird daher nicht im Detail beschrieben. Wichtig ist dennoch, dass die entwickelten mechanischen Spannungen, die vom MHV bei eingeschränkter Volumenausdehnung ausgehen, proportional zum Wasserstoffgehalt im MHV sind.

# 3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

## 3.1 MATERIALAUFBEREITUNG

### 3.1.1 TiMn<sub>2</sub>-BASIERTE ÜBERGANGSMETALLLEGIERUNG

Die TiMn<sub>2</sub>-basierte Metalllegierung zur Wasserstoffspeicherung besteht aus 51 Masse-% Mn, 28 Masse-% Ti, 14 Masse-% V, 3 Masse-% Fe und 3 Masse-% Zr. Sie wurde in granularer Form (Partikelgrößen von 2 bis 10 mm) von der Firma *GFE-Metalle und Materialien GmbH* bezogen. Die AB<sub>2</sub>-Legierung trägt den Handelsnamen *Hydralloy C 5* und wird kommerziell als Legierung für die Wasserstoffspeicherung vertrieben [74].

Das Granulat wurde mit unterschiedlichen Parametern gemahlen oder schmelzgeschleudert, um MHV mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Partikelformen zu erhalten. Um Verwechslungen vorzubeugen, werden im Folgenden MHV, die aus gemahlenem Pulver und ENG hergestellt wurden, P-MHV genannt und MHV, die aus schmelzgeschleuderten Flakes und ENG hergestellt wurden, F-MHV genannt.

**Mahlen:** Das Granulat wurde in 500 g Chargen in einer Scheibenschwingmühle der Firma *Fritsch* (Modell: *Pulverisette P9*) zu Pulver gemahlen. Zwei Parametersätze führten zu Partikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen. Zur Messung wurde das Pulver in H<sub>2</sub>O suspendiert und Agglomerate mittels Ultraschall aufgetrennt. Die breiten Verteilungen aus dem Submikrometerbereich bis zu einigen 100 µm wurden mittels Laserbeugung bestimmt (*Horiba LA 950*). Die Ergebnisse der zwei Mahlparametersätze (siehe Tabelle 3.1) sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die produzierten Pulver sind spratzig und haben einen volumengewichteten<sup>8</sup> Median von  $d_{50} = 32 \mu\text{m}$  (Verfahren 1, Pulver *P1*) oder  $d_{50} = 63 \mu\text{m}$  (Verfahren 2, Pulver *P2*). Verfahren 1 erzeugt eine kleinere Partikelgröße und eine größere Oberfläche. Daher muss das Pulver unter inerten Bedingungen gehandhabt werden. Wird dieses Pulver Sauerstoff ausgesetzt, kommt es zu einer messbaren Temperaturerhöhung, die auf eine Oxidation zurückzuführen ist. Das Material ist anschließend nicht ohne Weiteres hydrierbar.

Das zweite Verfahren produziert etwa die doppelte Partikelgröße und eine geringere Oberfläche. Das Material kann anschließend ohne merklichen Schaden unter Luft behandelt werden.

<sup>8</sup>Die Partikelgrößenverteilungen der gesamten Arbeit sind volumengewichtete logarithmische Verteilungen. Um das Volumenänderungsverhalten der MHV zu bewerten, wird dadurch der Einfluss der kleinen Partikel auf die Interpretation minimiert und die Vergleichbarkeit sichergestellt.

Tabelle 3.1: Parameter zur Mahlung des  $\text{TiMn}_2$ -Granulats in der Scheibenschwingmühle

PARAMETER	VERFAHREN 1	VERFAHREN 2
Batchgröße	500 g	500 g
Mahldauer	5 min	4 min
Umdrehungszahl	$1500 \text{ min}^{-1}$	$1100 \text{ min}^{-1}$
Atmosphäre	Argon	Luft

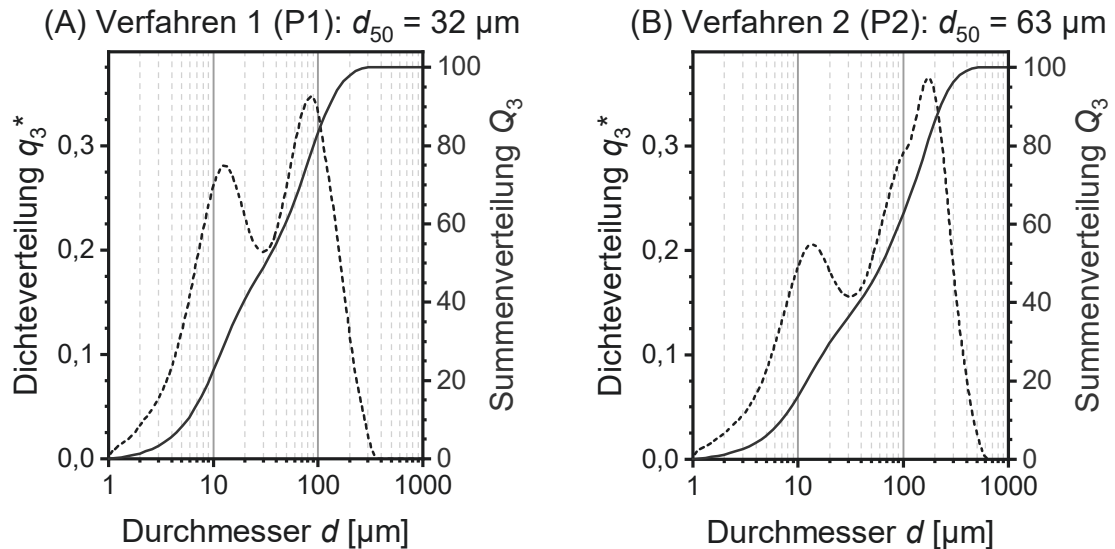


Abbildung 3.1: Volumengewichtete, logarithmische Partikelgrößenverteilungen ( $q_3^*$ ) der gemahlten  $\text{TiMn}_2$ -Granulen für die Parametersätze 1 und 2.

Die bimodale bis trimodale Verteilung in Abbildung 3.1 wird durch den Aufbau der Scheibenschwingmühle produziert. Der Mahlbehälter besteht aus drei ineinander gelegten Ringen, die unterschiedliche Energieeinträge auf das Mahlgut bewirken. Die Diagramme zeigen die Mittelwertbildung von drei Probenahmen einer Mischung aller Bereiche.

Die MHV, die mit Pulvern aus Verfahren 1 hergestellt wurden, werden im Folgenden P1-MHV genannt. P2-MHV enthalten demnach Partikel aus Mahlverfahren 2.

**Schmelzschleudern:** Zur Herstellung metallischer Flakes wurde das  $\text{TiMn}_2$ -Granulat in Chargen von je 1 kg in einem Melt-Spinner der Firma *PSI Ltd.* verarbeitet (Grundlagen siehe [105]). Vor dem Start der Extrusion des Materials aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$  beschichteten Korund-Tiegeln bei  $1470^\circ\text{C}$  wurde der Rezipient evakuiert und mit Ar geflutet. In leicht sauerstoffhaltiger Atmosphäre ( $<200 \text{ ppm}$ ) erhalten die Flakes eine optisch sichtbare Oxidschicht, die sich in der anschließenden Hydrierung aufbrechen lässt. Die Flakes weisen eine Dicke von etwa  $60 \mu\text{m}$  und eine Länge von  $0,1$  bis  $2 \text{ mm}$  auf.

**Mischen:** Das Mischen der Pulver oder Flakes mit ENG (Naturgraphit, Expandat der Firma *SGL-Carbon*) erfolgte in einem Taumelmischer (*Turbula T2F, WAB*). Um trotz der stark unterschiedlichen Dichten des ENG und des Metalls eine homogene Mischung zu erzeugen, wurden Edelmischkugeln ( $d = 10 \text{ mm}$ ) mit einem Pulver-Kugel-Massenverhältnis von  $1 : 3$  verwendet. In Chargen von  $50$  bis  $200 \text{ g}$  bei einer Umdrehungszahl von  $49 \text{ min}^{-1}$  für

20 min wurde die Mischung in 0,5 bis 2 l Behältern hergestellt. Die Prozedur kann unter inerten Bedingungen in der Glovebox oder an Luft durchgeführt werden. Die Mischung wurde für die folgenden Verarbeitungsschritte ausschließlich mit dem Löffel dosiert, um Entmischungen zu verhindern.

**Pressen:** Die Kompaktierung der Pulvermischungen erfolgte in uniaxialen Pressen mit Schwebematrizen. Die Vielzahl und Vielfalt der Experimente erforderten verschiedene Durchmesser, sodass verschiedene Presswerkzeuge benutzt wurden:

- Gassorptionsmessungen in der Magnetschwebewaage: 14 mm
- Messung von mechanischen Spannungen: 39 mm
- In-operando Neutronenradiographien: 12 mm und 39 mm

Bis zu einem Durchmesser von 14 mm wurden die Presslinge an der Druckprüfmaschine *Tira Test 2300* angefertigt. Größere Durchmesser wurden an einer 100 t Presse (Typ: *HPM 100/7M*) der Firma *W. Bussmann KG München* angefertigt. Die Pressdrücke betrugen 75 bis 600 MPa. Für beide Pressen stehen speziell angefertigte Einhausungen bereit, die mit N<sub>2</sub> geflutet werden können. Die Pressvorgänge sind anschließend bei O<sub>2</sub>-Konzentrationen von maximal 5000 ppm möglich.

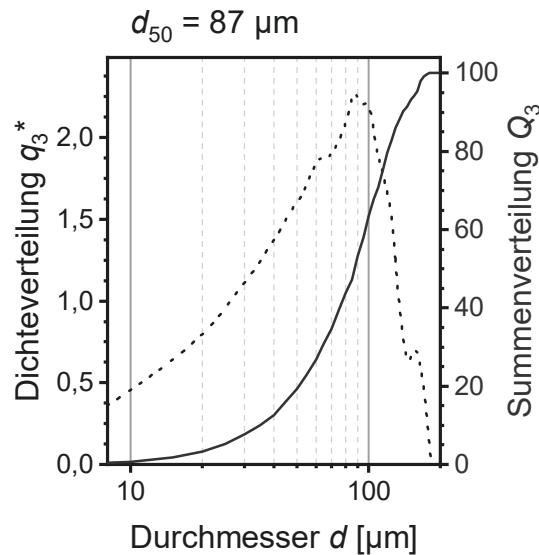
### 3.1.2 Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-METALLLEGIERUNG

**Umschmelzen:** In einer Batchgröße von 500 g wurde die Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung (Angabe in Atomprozent) aus den Elementen erschmolzen. Die Eigenschaften und Einwaagen der bezogenen Ausgangsmaterialien für eine Mischung der Masse von 500 g sind in Tabelle 3.2 enthalten. Die Legierungselemente wurden unter Ar-Atmosphäre abgewogen und anschließend in einem mit BN beschichteten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde anschließend in Stabform abgegossen und daraufhin im Backenbrecher (Firma: *Fritsch GmbH*) an Luft bis zur kleinsten Stufe gebrochen.

**Tabelle 3.2:** Eigenschaften und Einwaagen der Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung

ELEMENT	FORM	HERSTELLER	REINHEIT [Masse-%]	EINWAAGE [g]
Mg	Chips, 0,6 bis 5 mm	<i>Sigma-Aldrich Co. LCC.</i>	99,98	343,76
Ni	Carbonylpulver, 4 bis 7 µm	<i>Goodfellow GmbH</i>	99,98	46,13
Ce	Stücke ca. 10 mm × 10 mm	<i>Evochem GmbH</i>	99,90	110,11

**Mahlen:** Die bis zu 1 cm großen Splitter wurden in einer Scheibenschwingmühle nass gemahlen, um Aufmahlungen zu vermeiden. Es wurde eine Mahlprozedur entwickelt, um eine Ausbeute von mindestens 95 % zu erreichen. Unter Einsatz von Isooctan als Mahlhilfsmittel wurde in Batchgrößen von 75 g mit aufsteigender Intensität bis zu einer Umdrehungszahl von 1100 rpm gemahlen. Das Mahlhilfsmittel wurde anschließend mittels Destillation entfernt.



**Abbildung 3.2:** Volumengewichtete logarithmische Partikelgrößenverteilung ( $q_3^*$ ) des gemahlene  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Granulats.

Dazu wurde der Mahlbehälter in der Schleuse der Inertgasbox evakuiert und das Lösungsmittel in einer mit flüssigem  $\text{N}_2$  gefüllten Kühlfalle kondensiert. Die Destillation wurde bis zu einem Enddruck von 0,15 mbar durchgeführt. Das Pulver ist nicht reaktiv und kann an der Luft gehandhabt werden. Das Material reagiert jedoch mit Wasser. Eine Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung war nicht möglich, weil Wasser zur Herstellung der Suspensionen benutzt werden müsste. Die Partikelgröße des Materials wurde deshalb mit einem optischen Verfahren (*Eyeteck Laser*) in Propandiol bestimmt. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

**Schmelzschleudern:** Es wurden metallische Flakes aus  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Granulat in Chargen von je 200 g im Melt-Spinner der Firma *PSI Ltd.* hergestellt (Grundlagen siehe [105]). Dazu wurden Edelstahlriegel (1.4571) mit einer Bornitridemulsion beschichtet und anschließend mit dem Granulat befüllt. Vor dem Start der Extrusion des Materials bei 820 °C wurde der Rezipient evakuiert und mit Ar geflutet. Der Auspressdruck betrug 60 mbar. Der Abstand zwischen der schlitzförmigen Düse und der gekühlten Walze betrug 0,5 mm. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug weiterhin 35  $\text{m s}^{-1}$ . Die Bänder wurden gehäckselt und die Flakes wiesen eine Dicke von etwa 60 bis 80  $\mu\text{m}$  sowie eine Länge von 0,1 bis 1 mm auf.

**Mischen und Pressen:** Die Mischung und die anschließende Verdichtung wurde, wie in Unterabschnitt 3.1.1 beschrieben, durchgeführt. Um einen ähnlichen Volumenanteil des ENG zu erhalten, wurde ein höherer Massenanteil eingesetzt. Durch die geringere Dichte der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung ( $2,4 \text{ g cm}^{-3}$ ) wurden außerdem weniger Mischkugeln benutzt. Das Pulver-Kugel-Massenverhältnis betrug 3 : 14. Für das Hochtemperatursetup der In-situ Neutronenradiographie wurden MHV mit einem Durchmesser von 10 mm hergestellt. Für metallographische Analysen und Messungen in der Magnetschwebewaage wurden MHV mit einem Durchmesser von 14 mm hergestellt.



### 3.2 DICHT UND POROSITÄT

Die **Dichte**  $\rho$  der MHV wurde mittels Wägung der Masse sowie Messung der Höhe und des Durchmessers mit einer Mikromettermessschraube bestimmt. Die Abschätzung der Fehler wurde mittels Fehlerfortpflanzung nach *Gauß* durchgeführt. Die **Porosität**  $\phi$  lässt sich durch einen Vergleich der Dichte des MHV  $\rho_{\text{MHV}}$  mit der theoretischen Dichte  $\rho_{\text{theoretisch}}$  des MHV ohne Poren berechnen. Die Dichten der einzelnen Komponenten (ENG/Metalllegierung) und der jeweilige Volumenanteil  $v$  ergeben den folgenden Zusammenhang:

$$\phi = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{MHV}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{MHV}}}{\rho_{\text{theoretisch}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{MHV}}}{v_{\text{ENG}} \cdot \rho_{\text{ENG}} + v_{\text{Metalllegierung}} \cdot \rho_{\text{Metalllegierung}}} \quad (3.1)$$

Die Dichten der verwendeten Materialien wurden mit der Magnetschwebewaage oder mittels Pyknometer bestimmt:

- TiMn<sub>2</sub>-bas. Legierung: 6,10 g cm<sup>-3</sup>
- Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub> Legierung: 2,29 g cm<sup>-3</sup>
- ENG: 2,31 g cm<sup>-3</sup>

### 3.3 WÄRMELEITFÄHIGKEIT UND GASPERMEABILITÄT

Zur Bestimmung der **Wärmeleitfähigkeit** wurden 2 mm dicke Scheiben aus den MHV in radialer oder axialer Richtung mit einer Präzisionstrennmaschine (Hersteller: *Struers GmbH*, Modell: *Accutom-55*) herausgetrennt. Die Scheiben wurden anschließend mit Graphitspray besprüht, um eine Absorption aller Wellenlängen für die folgende Laser-Flash Analyse (Hersteller: *Netzsch*, Modell: *LFA 447 NanoFlash*, Gerätefehler: 3 %) zu erreichen. Ein Lichtblitz auf einer Seite der Probe erzeugt einen Energieeintrag und durch Messung des Zeitverlaufes der Oberflächentemperatur lässt sich der Temperaturdiffusionskoeffizient  $a(T)$  bestimmen [155, 172]. Nach folgender Gleichung ergibt sich daraus die Wärmeleitfähigkeit:

$$\rho = a(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T) \quad (3.2)$$

Für die Messung der **Gaspermeabilität** wurden die MHV zentrisch durchbohrt, axial abgedichtet und anschließend durch die Bohrung mit N<sub>2</sub> durchströmt [170]. Die Eigenschaften des Gases ( $R$ ,  $T$ ,  $\eta$ ), der Druckverlust ( $p_1^2 - p_2^2$ ), der Massenstrom ( $\dot{m}$ ) und die Probengeometrie ( $r_i$ ,  $r_a$ ,  $h$ ) ergeben anschließend mit der *Forchheimer-Gleichung* [66] die Gaspermeabilität ( $k$ ) und den Turbulenzfaktor ( $\psi$ ) [170]:

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{RT}{M} \cdot \left( \frac{\eta}{k} \cdot \frac{\dot{m}}{\pi h} \cdot \ln \left| \frac{r_a}{r_i} \right| + \psi \cdot \frac{\dot{m}^2}{2\pi^2 h^2} \left[ \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_a} \right] \right) \quad (3.3)$$

### 3.4 WASSERSTOFFSORPTIONSMESSUNGEN

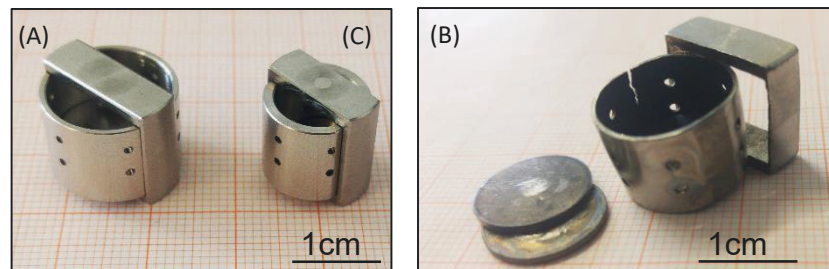
Für die Bestimmung von thermodynamischen Größen wurde die Wasserstoffaufnahme des reinen Speichermaterials mit der indirekten **volumetrischen Methode** in einer *Sieverts*-Apparatur charakterisiert [17, 214, 215]. In diesem Verfahren wird die Wasserstoffaufnahme über die Druckänderung eines bekannten Volumens quantifiziert. 2 bis 3 g des TiMn<sub>2</sub>-basierten Materials bzw. 1 bis 1,5 g der Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung werden dazu in einen temperierten Probenzylinder mit minimalem freiem Volumen gefüllt. Nach einer Bestimmung

des Freivolumens im System (Volumenkalibrierung) wird eine Aktivierung des Materials durchgeführt. Diese zyklische Wasserstoffab- und -desorption wird solange durchgeführt, bis sich die aufgenommene maximale Wasserstoffmenge nicht weiter ändert. Häufig werden bis zu 20 Zyklen benötigt. Nach dieser Aktivierungsphase werden die Gleichgewichtsbedingungen in Form von Konzentrations-Gasdruck-Isothermen (*KDI*) aufgenommen. Dabei wird die Probe schrittweise mit Wasserstoff beladen und der sich einstellende Gleichgewichtsdruck gemessen.

Nach der Charakterisierung der absorbierenden Metalllegierung werden die hergestellten MHV oder lose Pulver über eine **gravimetrischen Methode** in einer Magnetschwebewaage (Hersteller: *Rubotherm*, Typ: *ISOSORP® Gas HP-flow II*, Genauigkeit: 10 µg) analysiert. Die Proben können bis maximal 385 °C bei 200 bar H<sub>2</sub> temperiert werden. In einer ersten Messung unter Inertgas werden Probenvolumen und Probenmasse in Abhängigkeit vom Gasdruck bestimmt. Anschließend kann der Auftrieb der Probe korrigiert werden [187]. In speziellen Probenkörbchen mit bekannter Masse und bekanntem Volumen werden Pulverschüttungen untersucht. Analog dazu sind Spangen vorhanden, die die Volumenausdehnung von MHV einschränken und ein realistisches Ausdehnungsverhalten innerhalb eines Tanksystems simulieren [170] (Abbildung 3.3-A). Speziell die Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-MHV brachten große Kräfte auf die Spangenwandung und erzeugten Risse im Laufe der Zyklen (Abbildung 3.3-B). Um eine Zerstörung der Spangen zu verhindern, wurde der Durchmesser der Spange verringert und die Wandstärke erhöht (Abbildung 3.3-C).

Um die Wasserstoffmassenkonzentration  $x_{H_2}$  zu ermitteln, wird für beide Verfahren die Wasserstoffmasse  $m_{H_2}$  auf die gesamte Probenmasse bezogen:

$$x_{H_2} = m_{H_2} \cdot (m_{H_2} + m_{\text{Ausgangsmasse}})^{-1} \quad (3.4)$$

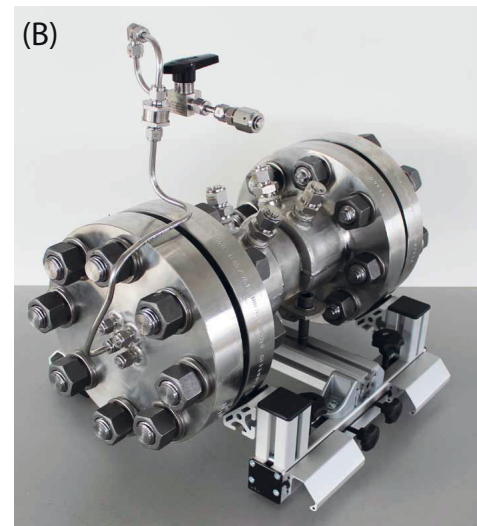
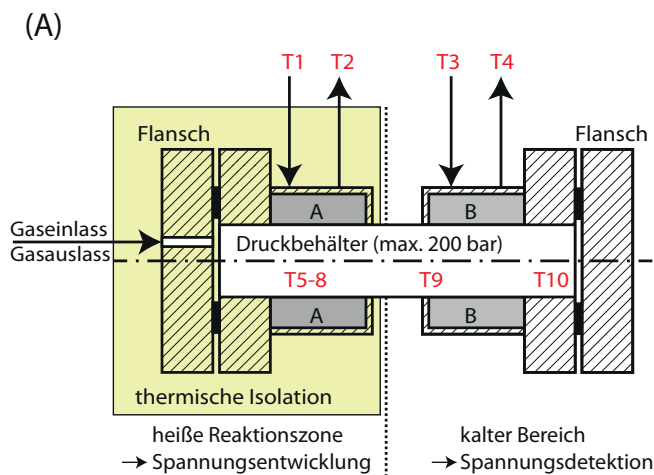


**Abbildung 3.3:** Spangen für die Wasserstoffsorption der MHV zur Simulation von Tankwand und axial angrenzenden MHV.

### 3.5 MECHANISCHE SPANNUNGSMESSUNG AN ZYLINDRISCHEN VERBUNDWERKSTOFFEN

Für die In-situ-Messung axialer und radialer Kräfte während der Wasserstoffaufnahme wurde eine geeignete Messzelle und ein Reaktor mit zwei Temperaturzonen entworfen und in Betrieb genommen. Die Messzelle enthält den zylindrischen MHV, Thermoelemente, eine Spange zur Begrenzung der Volumenausdehnung in axialer und radialer Raumrichtung und entsprechende Kraftsensorik. Reaktor und Messzelle werden für die Experimente an einen



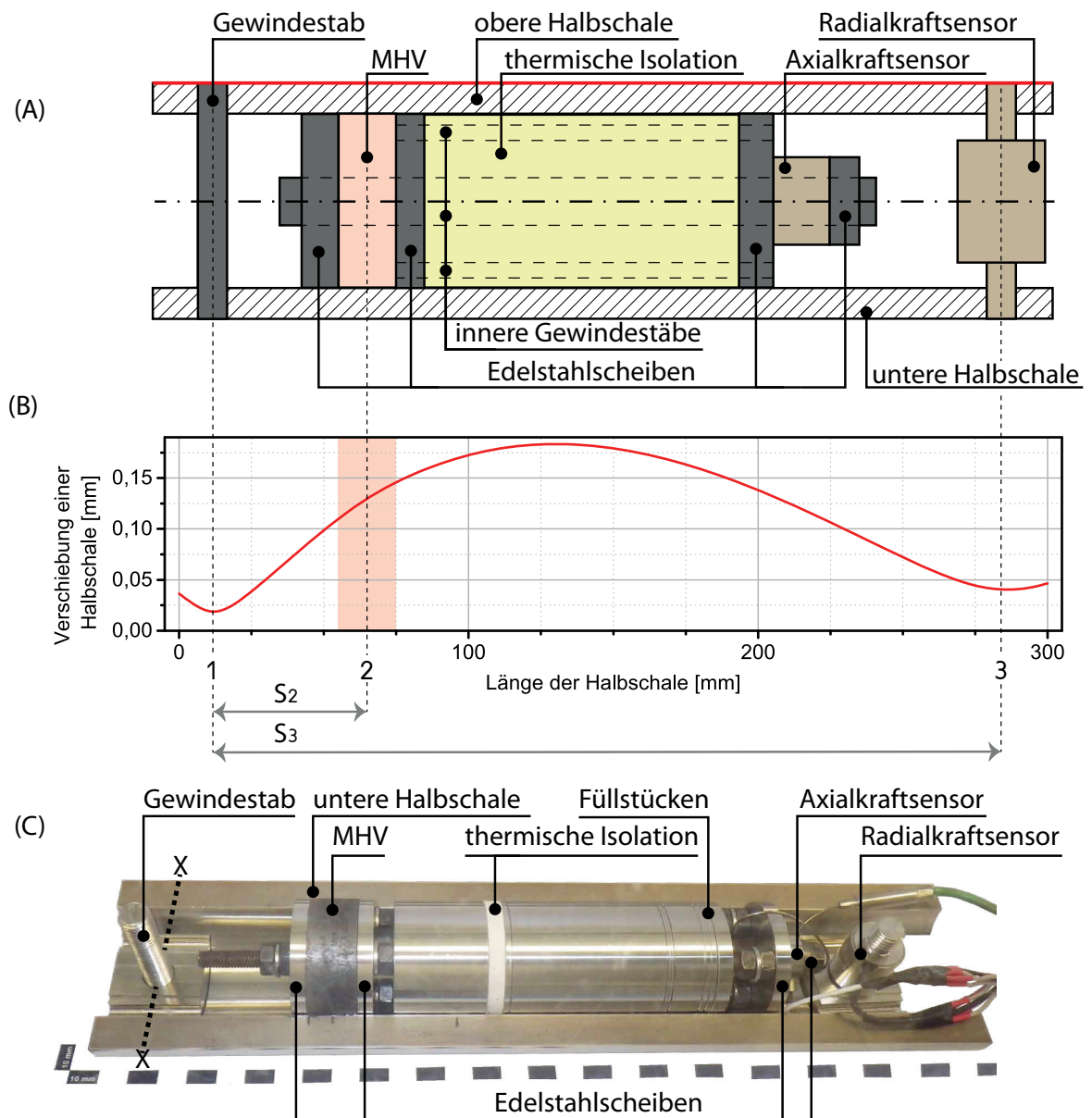


**Abbildung 3.4:** 2-Zonen-Reaktor zur Temperierung der Kraftmesszelle und Hydrierung des MHV. (A) zeigt eine schematische Darstellung des Reaktorquerschnitts im Betrieb und (B) zeigt eine Photographie ohne thermische Isolation, nach [92].

Zyklierteststand<sup>9</sup> angeschlossen. Die Be- und Entladung des Reaktors erfolgt unter Messung des Volumenstroms, der Temperatur, der Kräfte und des Gasdrucks.

### 3.5.1 REAKTOR

Das Design des 2-Zonen-Reaktors in Abbildung 3.4 wurde in Anlehnung an Rohrbündelreaktoren mit geringem Durchmesser ausgeführt und die Abmessungen an die Kraftmesszelle angepasst. Der Reaktor selbst lässt sich in eine temperierte Reaktionszone, in der die Hydrierung der MHV abläuft, und in eine temperierte Detektionszone, in der sich die temperaturempfindliche Kraftsensorik befindet, einteilen (siehe Abbildung 3.4-A). Alle Komponenten sind aus geeignetem austenitischen Edelstahl gefertigt (1.4571). Der Druckbehälter ist für einen Druckbereich bis 200 bar bei 400 °C ausgelegt [45] und besteht aus einem zentralen Rohr (Innendurchmesser: 64 mm, Wandstärke: 6 mm), angeschweißten Flanschen und zwei angeschweißten Doppelmänteln, die eine inhomogene Temperierung des Reaktors zulassen. Zur Vermeidung starker thermischer Gradienten und Spannungen wurde zwischen den beiden Doppelmänteln ein untemperierter Bereich eingebracht. Die Doppelmäntel werden für die Experimente an getrennte Thermostaten angeschlossen. Der Doppelmantel A der Reaktionszone kann bis zu 350 °C temperiert werden und der Doppelmantel B darf eine Maximaltemperatur von 65 °C erreichen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzeugen. Alle Komponenten sind normierte Bauteile und lassen sich bei Bedarf austauschen oder erneuern. Speziell die Blindflansche zum Verschluss<sup>10</sup> des Reaktors lassen sich so einfach an neue Herausforderungen anpassen. Die Blindflansche enthalten verschiedene Prozessverbindungen für den Gaseinlass und Gasauslass, Thermoelementdurchführungen (Typ K, 3x) sowie einer Kabeldurchführung (Cu, zehnnadrig), um die Kraftsensorik zu erfassen.



**Abbildung 3.5:** Messzelle zur Detektion von axialen/radialen Kräften eines eingespannten MHV und der Probertemperatur an unterschiedlichen Positionen. (A) schematische Abbildung der Messzelle. (B) Berechnete Verschiebung einer Halbschale unter Annahme einer isotropen Spannungseinwirkung von 10 MPa über einen 20 mm hohen MHV. (C) Photographie der geöffneten Messzelle mit entfernter Halbschale, nach [92].

### 3.5.2 AXIALE RAUMRICHTUNG

Als Weiterentwicklung der ersten Methode zur Messung axialer Kräfte [93] wurde das Design auf eine Messspange in zwei Raumrichtungen übertragen. Eine Anordnung aus zylindrischen Scheiben (Material: 1.4301) und kraftleitenden Elementen ermöglicht die Einschränkung der Ausdehnung des MHV und die Detektion der entstehenden Kraft. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.5-A und als Photographie in Abbildung 3.5-C dargestellt. Das zentrische Loch der MHV (Außenradius:  $r_a = 19,5$  mm, Innenradius:  $r_i = 3$  mm) dient in Kombination mit einer hochfesten Gewindestange DIN 975, Stahl 12.9) als Verbindung der beiden den MHV begrenzenden Scheiben und dem Ring-Kraftsensor (Hersteller: *ME-Messsysteme GmbH*, Modell: *kr20*, Messbereich: max. 10 kN, Fehler: 3 %). Ein thermisches Isolationsmaterial (poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) senkt innerhalb der Messspange den Energieeintrag. Die entwickelte axiale Kraft  $F_{ax}$  des MHV wirkt über die Grundfläche des MHV abzüglich der vier Bohrungen für Thermoelemente ( $r_t = 0,75$  mm) und lässt sich in eine axiale mechanische Spannung umrechnen:

$$\sigma_{ax} = \frac{F_{ax}}{A_{ax}} = \frac{F_{ax}}{\pi \cdot (r_a^2 - r_i^2 - r_t^2)} \quad (3.5)$$

Diese Gleichung zeigt eindeutig keine Abhängigkeit von der Höhe  $h$  der Probe. Daher ist  $\sigma_{ax}$  immer als höhenabhängig zu betrachten [93]. Die untersuchten MHV haben alle ein Aspektverhältnis von ca.  $h/d = 2,5$  mit einer Höhe von  $14 \pm 1$  mm. Die Spannungen sind damit vergleichbar.

Die Kraftsensoren nutzen Dehnungsmessstreifen, um die Krafteinwirkung zu detektieren. Eine Beeinflussung durch Temperatur und Gasdruck wird weitgehend verhindert, da *Wheatsstone-Brückenschaltungen* innerhalb der Sensoren eingesetzt werden. Eine geringe Beeinflussung des Messsignals konnte dennoch nachgewiesen werden. Bei einem Gasdruck von 40 bar kommt es zu einer Abweichung von maximal 0,1 MPa. Eine Fehlerrechnung für die gesamte Anordnung ist im Unterabschnitt A.1.1 enthalten. Der Fehler der mechanischen Spannung in axialer Richtung wird zu 3,3 % abgeschätzt.

### 3.5.3 RADIALE RAUMRICHTUNG

Die axiale Kraftmessspange ist von zwei Halbschalen (Material: 1.4301) umgeben, die das zentrale Element der radialen Kraftmessspange darstellen. Der MHV-Durchmesser entspricht dem Innendurchmesser der Halbschalen und eine starre Verbindung an beiden Enden der Spange verhindert eine Volumenexpansion des MHV. Die starre Verbindung besteht auf einer Seite aus einem Gewindestift der in spezielle Muttern eingelassen ist (Material: 1.4301). Auf der anderen Seite befindet sich analog zum Stift ein Zugkraftsensor, der Kräfte bis zu 5 kN detektieren kann (Hersteller: *ME-Messsysteme GmbH*, Modell: *km16z*, Fehler: 1 %). Die Hebelwirkung der Messspange wird ausgenutzt, um die hohen Kräfte auf den Stift und auf den Sensor zu verteilen. Eine Drehmomentbilanz um die Achse X-X in Abbildung 3.5-C berücksichtigt die gemessene Kraft des Sensors  $F_{rad}$ . Die als homogen angenommene mechanische Spannung  $\sigma_{rad}$  über die projizierte Fläche liefert den folgenden Zusammenhang:

$$F_{rad} \cdot s_3 = \sigma_{rad} \cdot h \cdot 2r_i \cdot s_2 \quad (3.6)$$

<sup>9</sup>Der Teststand wurde bereits ausgiebig in anderen Arbeiten beschrieben [86, 88, 170]. Auf eine detaillierte Darstellung wird daher verzichtet. Der Teststand wurde an eigene Experimente angepasst (Software, Steuerung und Regelung, Auswertelektronik der Kraftmessung, zweiter Thermostat zur Temperierung).

<sup>10</sup>Abgedichtet mit Spiraldichtungen aus Graphit und Edelstahl.

Eine Umformung ergibt anschließend die Berechnungsgrundlage der mechanischen Spannung in radialer Richtung:

$$\sigma_{\text{rad}} = \frac{F_{\text{rad}} \cdot s_3}{h \cdot 2r_i \cdot s_2} \quad (3.7)$$

Auch der Zugkraftsensor ist leicht durch den angelegten Gasdruck beeinflusst. Bei einem Gasdruck von 40 bar wurde eine Abweichung von 0,3 MPa festgestellt. Für die Auslegung der Messspange wurde *Comsol Multiphysics*® genutzt, um Verformungen und Dehnungen für die gewählte Geometrie abschätzen zu können. Für die Auslegung wurde angenommen, dass ein MHV mit einer Höhe von 20 mm in der Reaktionszone angeordnet wurde und eine isotrope Spannung von 10 MPa überträgt. Die Verschiebung einer Halbschale ist in Abbildung 3.5-B dargestellt. Der Außendurchmesser der Messspange wurde an den Reaktorinnendurchmessers und die Dehnung der Halbschale angepasst. Die Wandstärke wurde daraufhin maximiert. Eine Wandstärke von 11 mm führt zu einem Spangenaußendurchmesser von 62 mm. Eine Dehnung der Halbschale um bis zu 1 mm (in Summe 2 mm) ist in dieser Ausführung berücksichtigt. Der Fehler der mechanischen Spannung in radialer Richtung wurde zu 7,5 % abgeschätzt (siehe Unterabschnitt A.1.1).

## 3.6 IN-SITU-NEUTRONENRADIOGRAPHIE

Die In-situ-Neutronenradiographie-Experimente wurden in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) und der Technischen Universität Berlin (TUB) am Instrument *CONRAD-2* (V7) des BER-II durchgeführt. Die hohe Wechselwirkung von Neutronen mit Wasserstoff und die moderate Wechselwirkung mit den H<sub>2</sub>-absorbierenden Metallen wird genutzt, um die Wasserstoffaufnahme zu quantifizieren und die Volumenausdehnung der MHV zu visualisieren (siehe Tabelle A.1).

### 3.6.1 BEAMLINE

Der Kernreaktor für Forschungszwecke BER-II in Berlin-Wannsee stellt für verschiedene Experimente Neutronen zur Verfügung. Eines der installierten Instrumente ist das *COLD Neutron RADiography setup*, kurz CONRAD. An der Beamline werden kalte Neutronen mit Wellenlängen von 1,5 bis 10 Å mit einem Maximum bei 2,5 Å (0,01 eV) genutzt. Ein schematischer Aufbau des CONRAD-2 ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Der transmittierte Neutronenstrahl trifft hinter der Probe auf einen Szintillator aus Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dicke=10 µm) und emittiert beim Durchgang Photonen, die über einen Spiegel auf eine CCD-Kamera treffen. Diese Komponenten stellen den Detektor in Abbildung 3.6 dar. Die Radiographieexperimente wurden in Abhängigkeit vom benötigten Sichtfeld an der mittleren bzw. der hinteren Messposition durchgeführt. Für die hochdynamische Vermessung kleiner Proben mit einem maximalen Sichtfeld von ca. 13 × 13 mm<sup>2</sup> wurde die mittlere Messposition mit einem hohen Fluss von  $7,2 \cdot 10^7$  Neutronen cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> genutzt. Für eine ausreichende Belichtung wurde in den Experimenten eine Belichtungszeit pro Radiographie von 2 bis 3 s gewählt. Der divergente Neutronenstrahl ermöglicht an der hinteren Messposition größere Sichtfelder mit geringerem Fluss ( $2,4 \cdot 10^7$  Neutronen cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>). Diese Messposition wurde genutzt, um größere MHV (z.B. 39 mm Durchmesser) oder mehrere Behälter zeitgleich zu untersuchen. An dieser Messposition wurden Belichtungszeiten von 3 bis 5 s angewendet. Für verschiedene Messpositionen und Sichtfelder ergeben sich Pixelgrößen von 5,4 µm bis 64 µm für die Radiographien [106–108].

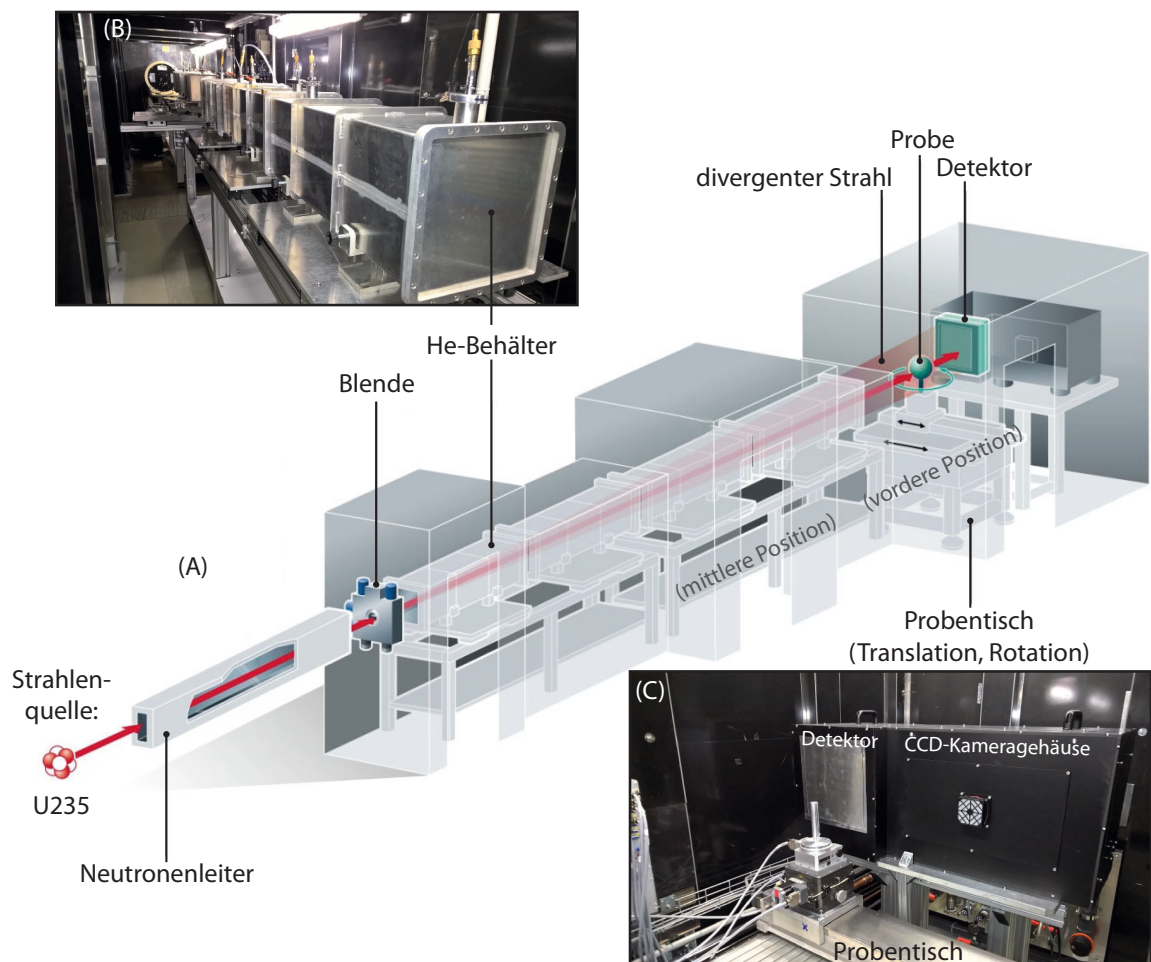
### 3.6.2 RADIOGRAPHIEAUSWERTUNG

Die Schwächung des Neutronenstrahls mit der Intensität  $I$  bei der Transmission von Materie lässt sich allgemein mit dem exponentiellen Schwächungsgesetz nach *Lambert* und *Beer* beschreiben [44]:

$$I = I_0 \cdot e^{\epsilon} = I_0 \cdot e^{-\xi \cdot b} \quad (3.8)$$

Die Extinktion  $\epsilon$  ist das Produkt der durchstrahlten Länge  $b$  und des Schwächungskoeffizienten  $\xi$ , der stoffspezifisch und abhängig von der durchstrahlten Dichte ist.

$$\epsilon = \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.9)$$



**Abbildung 3.6:** (A) Schematischer Aufbau des *CONRAD-2* mit gekennzeichneten Messpositionen, Photographie (B) aus der Probenposition in Richtung des Strahleingangs und (C) Photographie des Probentisches und des Detektorsystems, nach [107].



Der Massenschwächungskoeffizient  $\xi'$  lässt sich durch Erweiterung des Terms mit der Dichte  $\rho$  einführen und anschließend durch den totalen Wirkungsquerschnitt  $\kappa$  ersetzen:

$$\xi' = \frac{\xi}{\rho} = \kappa \cdot \frac{N_A}{M} \quad (3.10)$$

$$I = I_0 \cdot \exp \left( -\kappa \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \rho \cdot b \right) \quad (3.11)$$

Der Wirkungsquerschnitt kennzeichnet die Wahrscheinlichkeit, dass eine Wechselwirkung der einfallenden Strahlung mit der zu durchdringenden Materie eintritt. Die Wahrscheinlichkeit und die Art der Wechselwirkung ist wiederum abhängig von der Energie der Neutronen und dem durchstrahlten Material. Der totale Wirkungsquerschnitt der Wechselwirkung ist der summierte Wirkungsquerschnitt der Streuung (kohärent und inkohärent) und der Absorption [53, 190, 196]. Die Wirkungsquerschnitte und die Schwächungskoeffizienten, für die in dieser Arbeit wichtigen Elemente, sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Es wurde eine durchschnittliche Neutronenenergie von 0,01 eV angenommen und auf eine Stoffdatenbank zurückgegriffen [35, 158, 216].

Die Radiographien werden mit einer CCD-Kamera (*sCMOS, Andor Neo*) aufgenommen und als 16-bit-Graustufenbilder mit  $2560 \times 2160$  Pixeln gespeichert. Die Bilder werden anschließend wie folgt verarbeitet:

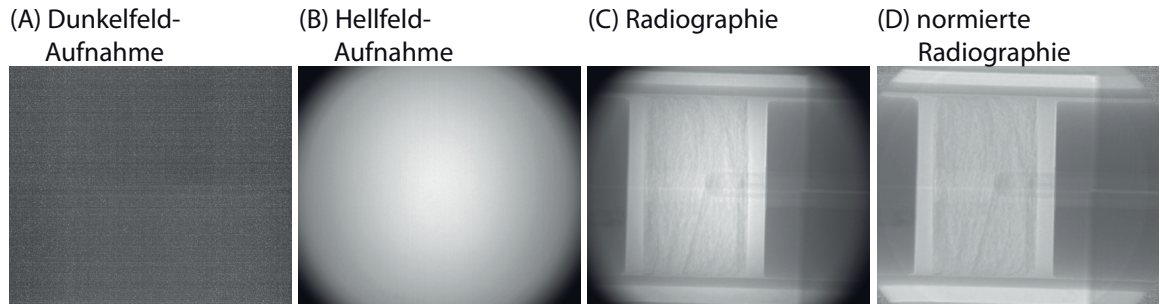
- **Dunkelfeld-Korrektur:** Der Detektor der CCD-Kamera produziert Intensitätsinhomogenitäten, die korrigiert werden. Dazu werden mit geschlossenem Neutronenstrahl Aufnahmen des Dunkelfeldes erzeugt. Eine Dunkelfeldaufnahme ist in Abbildung 3.7-A dargestellt. Durch Subtraktion der Dunkelfeldaufnahme mit dem Radiogramm (Abbildung 3.7-C) lässt sich dieser Einfluss korrigieren.
- **Normalisierung:** Die Intensität des divergenten Neutronenstrahls ist nicht homogen und wird korrigiert. Gleichung 3.9 folgend wird das Radiogramm durch die Aufnahme des Hellfeldes (Abbildung 3.7-B abzüglich der Dunkelfeldaufnahme Abbildung 3.7-A) dividiert. Das normalisierte Bild ist in Abbildung 3.7-D dargestellt.
- **Extinktion:** Zur Ermittlung der Extinktion (Gleichung 3.9) wird das normalisierte Radiogramm ( $I/I_0$ ) natürlich logarithmiert und mit (-1) multipliziert. Es stellt nun die Extinktion dar. Die folgenden Radiographien in dieser Arbeit stellen die Extinktion dar.
- **Weitere Verarbeitung:** Das Radiogramm wird bei Bedarf gedreht und beschnitten. Für die Rauschunterdrückung ist es möglich, den Median umliegender Pixel (*binning,  $2 \times 2$* ) zu bilden. Zeitgleich wird die Auflösung um 50 % gesenkt. Es ist weiterhin möglich, mehrere Radiographien Pixel für Pixel zusammenzufassen und den Median zu bilden. Es wurden häufig drei Radiogramme vereint, wodurch sich die zeitliche Auflösung verdreifacht. Die hier beschriebene Prozedur wurde für alle Radiogramme vor dem hochauflösenden Detektorsystem durchgeführt.

**Die Wasserstoffquantifizierung** erfolgt über ein Flächenintegral der Extinktion. Es ergibt sich für reine Stoffe der folgende Zusammenhang:

$$\int \epsilon \, dA = -d \int \xi' \cdot \rho \, dA = -\xi' \cdot \rho \cdot V = -\xi' \cdot m \quad (3.12)$$

Daraus ergibt sich die Masse der Komponente bei bekanntem Massenschwächungskoeffizienten:

$$m = \frac{\int \epsilon \, dA}{-\xi'} \quad (3.13)$$



**Abbildung 3.7:** Aufnahmen zur Bearbeitung und Korrektur von Artefakten der Neutronenradiographien.

Da im vorliegenden realen System eine Vielzahl von Stoffen durchstrahlt wird, muss die Extinktion auf einzelne Komponenten ( $i = 1$  bis  $n$ ) bezogen werden [80]:

$$\epsilon = \sum_{i=1}^{i=n} \epsilon_i = -b \sum_{i=1}^{i=n} \xi'_i \quad (3.14)$$

Durchstrahlte Komponenten für die Experimente sind: die Behältermaterialien (Al, Mg, Edelstahl), die Verbundwerkstoffe (Mn, Ti, V, Fe, Zr, Mg, Ni, Ce, C) und der absorbierte Wasserstoff<sup>11</sup> (H/H<sub>2</sub>).

Für den Ausgangszustand ergibt sich die folgende Extinktion:

$$\epsilon_0 = \epsilon_{\text{Behältermaterial}} + \epsilon_{\text{Verbundwerkstoff}} \quad (3.15)$$

Für alle anderen Zustände zum Zeitpunkt  $t$  ergeben sich:

$$\epsilon_t = \epsilon_{\text{Behältermaterial}} + \epsilon_{\text{Verbundwerkstoff}} + \epsilon_{\text{H}_2} \quad (3.16)$$

Da sich die Masse der MHV und der Behälter nicht ändert, kann eine zunehmende Extinktion<sup>12</sup> auf die Wasserstoffzunahme zurückgeführt werden:

$$\epsilon_{\text{H}_2} = \epsilon_t - \epsilon_0 \quad (3.17)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 3.12 ergibt sich die benutzte Gleichung zur Bestimmung der Wasserstoffmasse im MHV zum Zeitpunkt  $t$ :

$$m_{t,\text{H}_2} = \frac{\int (\epsilon_t - \epsilon_0) \, dA}{-\xi'_{\text{H}_2}} \quad (3.18)$$

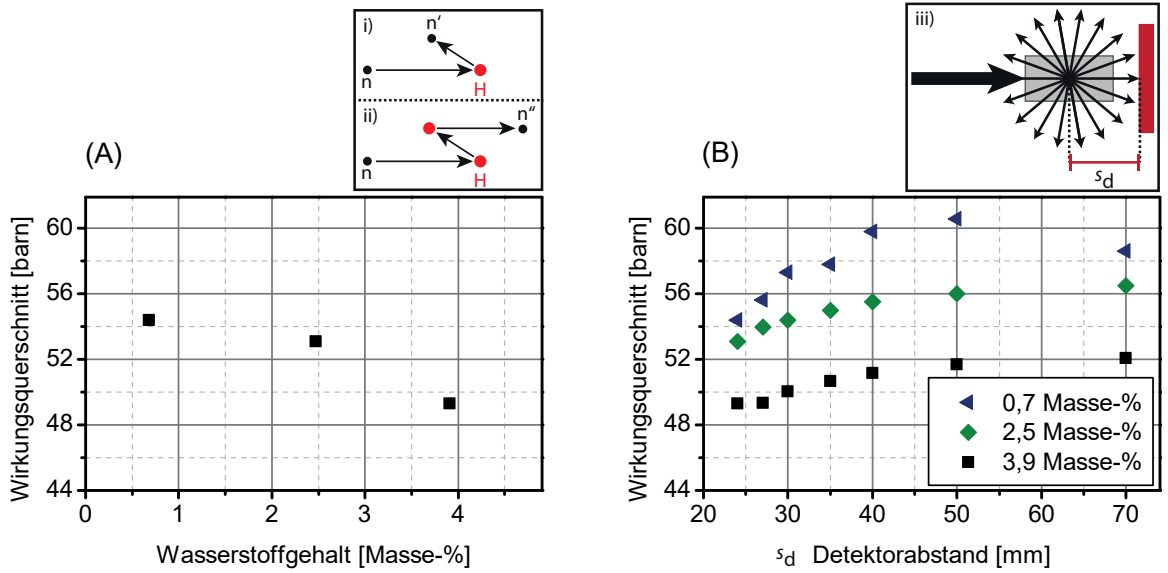
Ist hingegen die Wasserstoffmasse bekannt, wie zum Beispiel bei Kalibriermessungen, lässt sich der Massenschwächungskoeffizient und der Wirkungsquerschnitt berechnen:

$$\xi'_{\text{H}_2} = \frac{\int (\epsilon_t - \epsilon_0) \, dA}{-m_{t,\text{H}_2}} \quad (3.19)$$

<sup>11</sup>Absorbierter Wasserstoff liegt im Kristallgitter in atomarer Form vor. Später wird auf einen experimentell bestimmten Massenschwächungskoeffizienten zurückgegriffen. Um keine erneute Definition der Extinktion des Wasserstoffs zu erhalten, wird im folgenden direkt die Extinktion des molekularen Wasserstoffs  $\epsilon_{\text{H}_2}$  eingeführt.

<sup>12</sup>Die Extinktion wird im Ausgangszustand über einen gewählten Bildausschnitt integriert. Im Ausgangszustand befindet sich kein Wasserstoff in der Probe. Der Bildausschnitt  $A$  ist für alle Integrationen gleich und umfasst den MHV und einen ausreichend großen Bereich für die Volumenexpansion des MHV. Die Verschiebung von Füllstücken wird bei der Auswertung beachtet und entsprechend korrigiert.





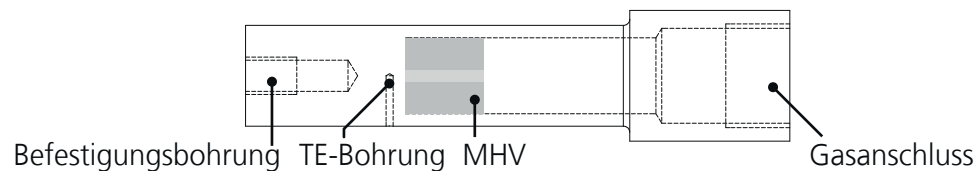
**Abbildung 3.8:** (A) Einfluss des Wasserstoffgehalts von MHV ( $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ , 25 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck, Ausgangsmasse der MHV  $0,70 \pm 0,02$  g,  $s_d = 23$  mm) auf den makroskopischen Wirkungsquerschnitt bei Raumtemperatur. Der Wirkungsquerschnitt sinkt mit steigender Wasserstoffkonzentration, was durch Mehrfachstreuung innerhalb der Probe verursacht werden könnte (Vergleich i-Einfachstreuung und ii-Mehrfachstreuung). (B) zeigt den Einfluss des Detektorabstands  $s_d$  auf den Wirkungsquerschnitt. Mit steigendem Abstand steigt der Wirkungsquerschnitt, da gestreute Neutronen den Detektor nicht erreichen (iii).

$$\kappa_{\text{H}_2} = M_{\text{H}_2} \frac{\int (\epsilon_t - \epsilon_0) \, dA}{-m_{t,\text{H}_2} \cdot N_A} \quad (3.20)$$

Der Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff wird bei experimentellen Messungen durch die Strahlaufhärtung, Mehrfachstreuung in der Probe und die Probentemperatur beeinflusst, so dass eine experimentelle Bestimmung des effektiven Wirkungsquerschnitts sinnvoll ist [86]. Der Einfluss der Mehrfachstreuung und des Abstands der Proben zum Detektor wurde experimentell bestimmt (siehe Abbildung 3.8). Dazu wurden MHV in der Magnetschwebewaage beladen und anschließend im Hochtemperatur-Setup vermessen. Der Wirkungsquerschnitt wurde nach Gleichung 3.20 berechnet. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen sinkt scheinbar der Wirkungsquerschnitt. Mehrfachstreuung (ii) verursacht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass selbst gestreute Neutronen den Detektor erreichen. Bei erhöhten Abständen des Streuzentrums zum Detektor sinkt der Wirkungsquerschnitt. Ein erhöhter Abstand  $s_d$  zwischen Detektor und Probe würde den Streueinfluss minimieren, jedoch durch die Divergenz des Strahls die Auflösung verringern. Es lässt sich abschätzen, dass der Wasserstoffgehalt der Proben nicht genauer als  $\pm 15$  % bestimmt werden kann. Für eine genauere Angabe des Wirkungsquerschnitts müsste neben dem Einfluss des durchstrahlten Materials vor und nach der Probe eine Beziehung zum Wasserstoffgehalt und zur Probentemperatur hergestellt werden. Da jeder der im Folgenden beschriebenen Aufbauten unterschiedlich ist, muss der Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff für jede Konfiguration und jedes Materialsystem bestimmt werden.

### 3.6.3 RAUMTEMPERATUR-SETUP

Für Messungen bei Raumtemperatur am  $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystem stehen AlMg3 Behälter in unterschiedlichen Durchmessern zur Verfügung [86, 87, 171]. Das Behältermaterial mit geringsten Wirkungsquerschnitten (siehe Tabelle A.1) schwächt den Neutronenstrahl kaum und ist als Druckbehältermaterial einsetzbar [45]. Die Behälter sind bis zu einem maximalen Gasdruck von 35 bar belastbar und können horizontal oder vertikal ausgerichtet werden. Eine Bedüsung mit Luft lässt eine Kühlung bzw. Heizung der Behälter zu. Für einige Experimente wurde außerhalb des Neutronenstrahls eine Aktivierung des untersuchten Materials innerhalb der Behälter durchgeführt. Dazu wurde das Material unter Wasserstoffatmosphäre oder im Vakuum mit einer Heißluftpistole auf 75 °C aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Für die Neutronenradiographie wurde versucht, die Behälter stets so nah wie möglich am Detektor zu positionieren und die Auflösung zu maximieren. Im Durchschnitt wurden Abstände des Streuzentrums (=MHV) zum Detektor von 3 cm erreicht. Für Ex-situ-Tomographien wurde die mit Schnellverbindern ausgestattete Verrohrung entkoppelt und die Probe drehbar auf einer Halterung montiert.



**Abbildung 3.9:** Aufbau der Behälter für Messungen bei bis zu 75 °C, nach [171]. Die Behälter können horizontal und vertikal angeordnet werden.

In vorangegangenen Arbeiten wurde der Massenschwächungskoeffizient von  $\text{H}_2$  experimentell für diesen Versuchsaufbau und für die Durchstrahlung von  $\text{TiMn}_2$ -basierten Verbundwerkstoffen mit einem Durchmesser von 12 mm zu  $\xi'_{\text{H}_2} = 30,0 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt [86]. Der Wirkungsquerschnitt beträgt 50,2 b.

### 3.6.4 HOCHTEMPERATUR-SETUP

Für die Entwicklung des Hochtemperatur-Setups konnte nicht auf Al-basierte Legierungen als Behältermaterial zurückgegriffen werden, da die Reaktionstemperatur mit 280 bis 360 °C für die Bildung des  $\text{MgH}_2$  zu hoch ist. Es wurde ein hoch legierter Edelstahl<sup>13</sup> gewählt, um Wasserstoffversprödung bei erhöhter Temperatur auszuschließen. Der Einfluss der hohen Wirkungsquerschnitte von Fe, Cr und Ni lässt sich nur minimieren, indem mit minimalen Wandstärken gearbeitet wird. Innerhalb des Durchstrahlungsfensters wurde deshalb die Wandstärke des Behälters von ursprünglich 1,3 mm auf 0,6 mm gesenkt. Für die maximale Temperatur (Annahme 500 °C) wurde eine minimale Dehngrenze ( $R_{p0,2}$ ) von 100 MPa festgelegt [46]. Mit einem Außendurchmesser von 11,4 mm und 0,6 mm Wandstärke ergibt sich ein maximaler Betriebsdruck innerhalb des Sichtfensters (Länge 20 mm) von 50 bar (Sicherheitsfaktor  $\geq 2$ ). In den Experimenten wurden die Behälter lediglich bis 35 bar bei einer Reaktionstemperatur von 360 °C belastet. Für eine genaue Temperaturüberwachung befindet sich an der Position des MHV ein Thermoelement, das über einen Einschrauber eingeschoben werden kann.

Der dünnwandige Edelstahlbehälter ist von einem Temperiergehäuse umgeben, das aus einer AlMgSi-Legierung gefertigt wurde und den Neutronenstrahl nur wenig abschwächt. Die Seitenansicht ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des

<sup>13</sup>Verwendeter Stahl: 1.4404 (316L, X2CrNiMo17-12-2), Dehngrenze  $\geq 40 \%$ , Kerbschlagarbeit bei 25 °C  $/SO-V \geq 100 \text{ J}$ , [46]. Das Material ist für die Verwendung als Druckbehältermaterial geeignet.

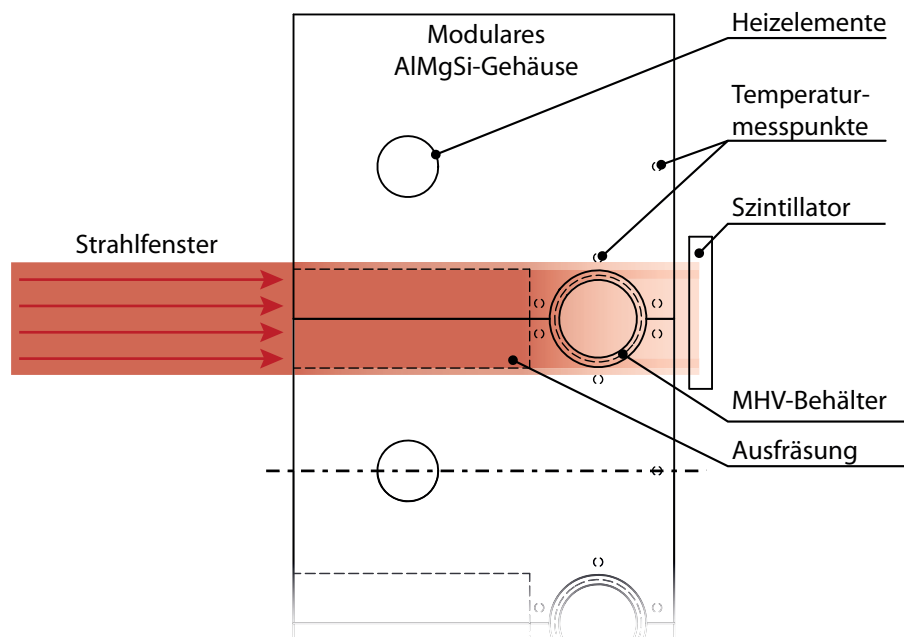
Materials sorgt außerdem für eine homogene Temperaturverteilung. Die Edelstahlbehälter wurden nah am Rand des Gehäuses platziert, um den Abstand zum Detektor so gering wie möglich zu halten. Das Temperiergehäuse ist modular aufgebaut und erlaubt die zeitgleiche Temperierung von zwei Behältern. In den drei Modulen des Gehäuses sind Heizpatronen (Hersteller: *HORST GmbH*, Leistung: 250 W) eingesetzt, die die Behälter bis zu 400 °C temperieren können. Das Gehäuse enthält, ähnlich wie die Edelstahlbehälter, eine Ausfräsung in Strahlrichtung, um den Neutronenstrahl nicht unnötig zu schwächen. Der gesamte Aufbau wurde mit porösem Korundpapier ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , 2 mm) isoliert. Eine Aufheizung des empfindlichen Szintillators wird neben der Isolation durch eine aktive Luftbedüsung verhindert. Während der Experimente erfolgte zusätzlich eine Überwachung der Szintillatortemperatur, der Probenstichtemperatur und der Atmosphäre im Messraum.

Die MHV wurden für die Hochtemperaturhydrierungen in einen Durchmesser von 10 mm und mit einer Höhe von ca. 5 mm hergestellt. Für die Einführung des Thermoelements wurden die MHV zentrisch mit einem 2 mm Bohrer durchbohrt. Der geringe Wirkungsquerschnitt der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung macht die MHV im unbeladenen Zustand nahezu unsichtbar. Eine Sandwichstruktur aus einem fixierten Füllstück aus Edelstahl, einer 1 mm AlMg3-Scheibe, dem MHV, einer AlMg3-Scheibe, einem beweglichen Füllstück aus Edelstahl und einer stützenden Feder wurde genutzt, um mit hohen Kontrastunterschieden zwischen den Füllstücken die Höhenänderung zu verfolgen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.11 die Radiographie eines  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV (25 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck) und den umgebenden Komponenten dargestellt. Der hohe Massenanteil des ENG produziert radial orientierte Graphitadern, die im MHV sichtbar sind. Die Edelstahlfüllstücken auf der linken Seite der Radiographie sind fest und nicht verschiebbar. Auf der rechten Seite sind die Füllstücke lediglich mit einer Druckfeder gesichert, um eine Bewegung der MHV während des Transports von Dresden nach Berlin zu vermeiden. Die Volumenausdehnung der Verbundwerkstoffe wird mit dieser Anordnung in Richtung des Thermoelements (in Abbildung 3.11 nach rechts) erzwungen.

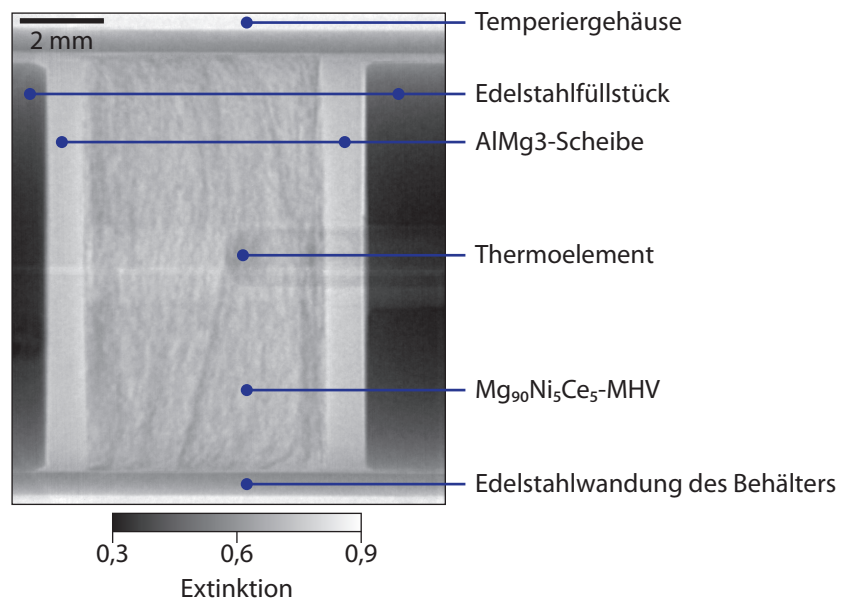
Der Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff wurde experimentell bestimmt. Ein  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV mit 25 Masse-% ENG wurde in der Magnetschwebewaage mit 27 mg Wasserstoff beladen. Abbildung 3.12 zeigt die Aufheizung der Probe unter Vakuum im Neutronenstrahl und die aus der Extinktion berechnete scheinbare Wasserstoffmasse. Während der Aufheizung der Probe unter Vakuum kommt es zu einer scheinbaren Erhöhung der Wasserstoffmasse, was nicht möglich ist. Da die Wasserstoffmasse sich während des Aufheizvorgangs bis zur Überschreitung der minimalen Reaktionstemperatur nicht ändert, kommt es zu einer Verringerung des Wirkungsquerschnitts bei Temperaturerhöhung. Nach dem Überschreiten der Reaktionstemperatur von 300 °C kommt es zu einer starken Wasserstoffdesorption bis zum irreversiblen Anteil von 2,6 mg. Die desorbierte Wasserstoffmenge, bezogen auf die Änderung des Integrals der Extinktion (Gleichung 3.20), lässt anschließend einen Rückschluss auf den Wirkungsquerschnitt mit 53,2 b zu. Der Massenschwächungskoeffizient beträgt entsprechend  $31,8 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ .

### 3.6.5 MOBILER TESTSTAND

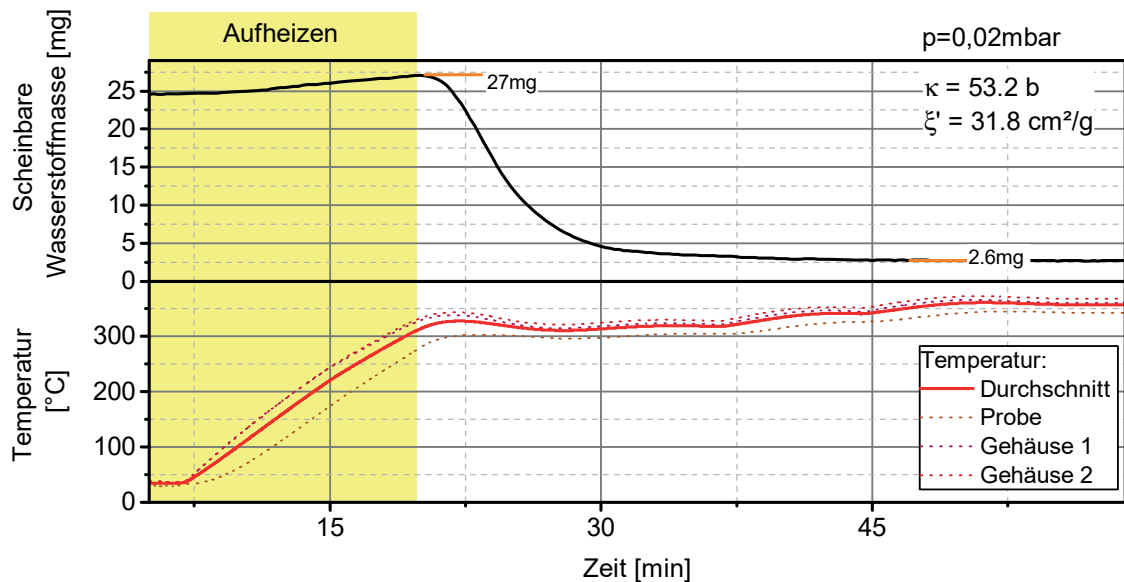
Am Radiographie-Setup *CONRAD-2* steht für Experimente mit Wasserstoff eine Gaswarnanlage zur Verfügung. Nicht vorhanden war ein Teststand, der eine automatisierte und reproduzierbare Be- und Entladung von Druckbehältern zulässt. Daher wurde für die kontrollierte Hydrierung beider Materialsysteme ein mobiler Teststand entwickelt (Abbildung 3.13-A), der am *CONRAD-2* genutzt wurde. Eine teilautomatisierte Ventilsteuerung ermöglicht eine schnelle Inbetriebnahme des Systems (manuelles Freispülen, Inertisieren, Evakuieren). Nach manueller Auswahl des Testgases ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) können pneumatische Membranventile



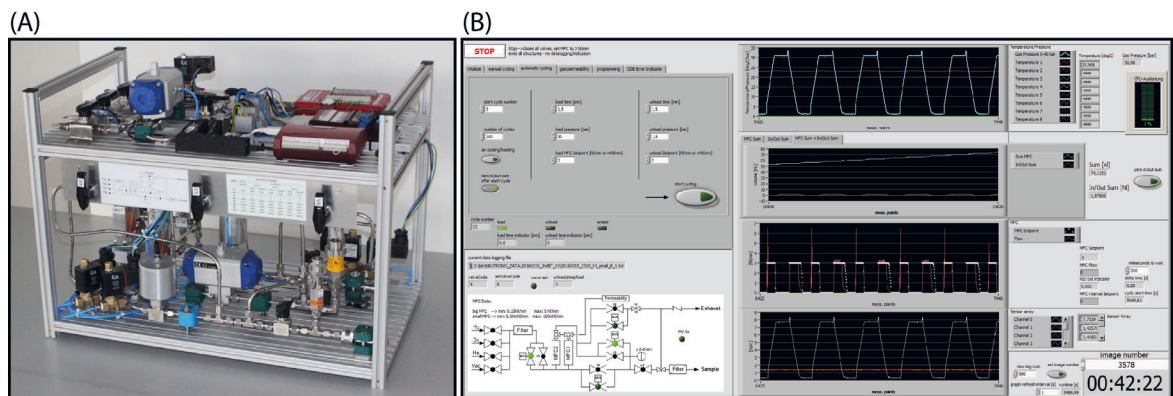
**Abbildung 3.10:** Schematische Seitenansicht der oberen Hälfte des Temperiergehäuses mit Darstellung des Neutronenstrahls (rot) und der Schwächung beim Durchtritt.



**Abbildung 3.11:** Radiographie eines Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-MHV (25 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck) und den umgebenden Komponenten innerhalb des Sichtfensters.



**Abbildung 3.12:** Für die Kalibrierung des Hochtemperatur-Setups wurde ein MHV mit bekannter H-Masse im Neutronenstrahl dehydriert. Während des gesamten Zeitraums wurde Vakuum mit einem Druck von ca. 0,02 mbar angelegt. Während der Aufheizphase nimmt die Wasserstoffmasse scheinbar zu, was auf die Änderung des Wirkungsquerschnitts zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 3.13:** Entwickelter mobiler Teststand zur Hydrierung der MHV im Neutronenstrahl (A) und Bedienpanel (B) der LabView-basierten Steuerungssoftware.

(Hersteller: *HPS Handels GmbH*, Steuergas: Stickstoff) und Massenflussregler (Hersteller: *Bronkhorst High-Tech B. V.*) genutzt werden, um die Probe mit Gas zu beaufschlagen. Die Steuerung der Membranventile erfolgt indirekt durch die Betätigung von Magnetventilen (Hersteller: *End-Armaturen GmbH*), welche über Relais (Hersteller/Modell: *Meilhaus, Redlab 1008, ME-UB*) geschaltet und über einen Laptop kontrolliert werden. Gemessen werden während der Experimente diverse Temperaturen (Thermoelement Typ N, Messverstärker: *Meilhaus Electronic GmbH, Redlab TC*) der Gasdruck (Hersteller des Sensors: *Profimess GmbH*), und der Durchfluss der Massenflussregler. Das gesamte System wird mit einer eigens entwickelten LabView-basierten Software gesteuert. Messwerte werden erfasst und ausgewertet. Eine Übersicht des Bedienpanels während des Betriebs ist in Abbildung 3.13-B dargestellt. Details zum Teststand (RI-Fließbild, Programmierung) sind in Unterabschnitt A.1.2 enthalten.

### 3.7 WEITERE METHODEN

In dieser Arbeit wurden einige Standardverfahren der Werkstoffanalytik genutzt, für die im Folgenden kurz wichtige Parameter der Durchführung enthalten sind. Die Grundlagen der Methoden sind in der Literatur ausführlich beschrieben [78, 202].

**Metallographie:** MHV wurden für lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Aufnahmen in Epoxidharz (*Cloeren Technology, Epoxy 2000*) eingebettet und anschließend metallographisch präpariert. Die wasserfreie Präparationsmethode lässt sich wie folgt zusammenfassen [170]:

- Die Proben wurden nach dem Einbetten mit aufsteigenden Körnungen (P500/ P1000/ P2500) für 1 bis 2 min unter Einsatz eines Silikonöls geschliffen. Für Proben mit einem Durchmesser von ca. 50 mm wurden 300 Umdrehungen pro Minute mit einer Anpresskraft von 20 N benutzt. Für kleinere Proben wurde die Umdrehungszahl auf  $150 \text{ min}^{-1}$  und die Anpresskraft auf 10 N gesenkt.
- Das Polieren erfolgte ebenfalls wasserfrei unter Einsatz von Silikonöl und Ethanol in sechs Stufen mit einer Umdrehungszahl von  $150 \text{ min}^{-1}$  und einem Anpressdruck von 15 N für große Proben und einem Anpressdruck von 10 N für kleine Proben:
  - MD-Trident Tuch (*Struers GmbH*,  $3 \mu\text{m}$ ) für 90 bis 120 s,
  - NAP Tuch (*Struers GmbH*) für 20 s,
  - MD-Trident Tuch (*Struers GmbH*,  $1 \mu\text{m}$ ) für 45 bis 60 s,
  - NAP Tuch (*Struers GmbH*) für 20 s,
  - G Tuch (*Struers GmbH*) für 45 bis 60 s,
  - NAP Tuch (*Struers GmbH*) für 20 s.

Die Variation der Schleif- und Polierzeiten wurde angewendet, um einen Austrag des weichen Graphits aus dem MHV zu verhindern. Kürzere Präparationszeiten lieferten materialabhängig ein besseres Ergebnis. Die anschließende mikroskopische Analyse diente der Aufklärung des Gefüges im Verbundwerkstoff.

**Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie:** REM und EDX am *Evo 50* der *Carl Zeiss AG* im Rückstreu- oder Sekundärelektronenmodus wurden eingesetzt, um Phasen orts aufgelöst zu analysieren und Aussagen zur Struktur zu erhalten. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert.

**Focused-Ion-Beam (FIB)-Mikroskopie:** Mit einem fokussierten Ionenstrahl einer Zweistrahlanlage (FIB/REM) *Helios NanoLab 660* der Firma *Thermo Fisher Scientific Inc.* wurden einzelne Partikel präpariert, um Aussagen zur Dicke von Oxidschichten abzuleiten. In einem mehrstufigen Verfahren wurde zunächst zum Schutz der Oxidschicht in einem ausgewählten Bereich mit dem Elektronenstrahl und anschließend mit dem Ionenstrahl Platin abgeschieden. Danach wurde mit dem Ionenstrahl senkrecht zur Oberfläche eine treppenförmige Struktur entfernt, die entstehende Schnittfläche poliert und mittels Elektronenmikroskopie analysiert.



**Röntgendiffraktometrie:** Einige Pulver wurde zur Aufklärung der Kristallinität und der Zusammensetzung mittels XRD untersucht. Es wurde das *D8 Advance* der *Bruker Corporation* mit einer Cu-K $\alpha$  1-Quelle benutzt. Die Messungen wurden über mindestens 8 h, in einem Winkelbereich von 5 bis 120° und in 0,01° Schritten durchgeführt.

# 4 APPLIKATIONSRELEVANTE EIGENSCHAFTEN DER HYDRIDBILDENDEN LEGIERUNGEN UND DER METALLHYDRID-VERBUNDWERKSTOFFE

Die wasserstoffabsorbierenden Metalllegierungen und Verbundwerkstoffe müssen für die technische Anwendung bestimmte Eigenschaften aufweisen. Die wichtigsten Eigenschaften<sup>14</sup> ergeben sich aus der Thermodynamik (Druck, Temperatur der Be- und Entladung) und der Kinetik. Die Mikrostruktur der MHV und der dadurch bedingte Transport von Wärme und Wasserstoff kann die Dynamik und die aufnehmbare Wasserstoffmenge eines Speichers beeinflussen. Wenig dynamische Speicher benötigen bei langsamen Be- und Entladungen einen geringen Gastransport und erzeugen dementsprechend geringe Wärmequellichten. Im Gegensatz dazu erfordern hochdynamische Wasserstoffspeicher einen erhöhten Durchsatz, um keiner Limitierung zu unterliegen. Die wichtigsten applikationsrelevanten Eigenschaften werden in diesem Kapitel diskutiert.

## 4.1 TiMn<sub>2</sub>-BASIERTES MATERIALSYSTEM

Die TiMn<sub>2</sub>-MHV wurden mit drei unterschiedlichen Partikelkonfigurationen hergestellt: Das Pulver *P1* besteht aus kantigen Partikeln (Sphärizitätsfaktor 0,75) mit einer breiten Größenverteilung (Abbildung 3.1-A) und einem Median von 32 µm ( $q_3^*$ ). Das gröbere Pulver *P2* enthält ebenfalls kantige Partikel mit einem Median von 63 µm (siehe Abbildung 3.1-B). Als dritte Konfiguration wurden schmelzgeschleuderte Flakes *F* hergestellt, die plättchenförmig mit einer Dicke von ca. 60 µm und mit einer Länge von bis zu 2 mm nach der Herstellung vorliegen. Für eine eindeutige Trennung der Partikelform und -größe im MHV werden im Folgenden alle MHV mit den Präfixen *P1*, *P2* oder *F* versehen.

---

<sup>14</sup>Die Herstellungskosten des Verbundwerkstoffs, die Wartungskosten des Tanksystems und die Zyklenstabilität sind nicht weniger wichtig, werden in dieser Arbeit allerdings nur am Rande betrachtet.

#### 4.1.1 WASSERSTOFFSORPTION DER LEGIERUNG

Die Legierung bietet oberhalb von 0 °C Gleichgewichtsdrücke von mehr als 1 bar und ist damit bei Raumtemperatur für technische Anwendungen nutzbar. Für die Experimente in dieser Arbeit wurden häufig Reaktionstemperaturen von 75 °C (Aktivierung) und 25 °C (Neutronenradiographien, Kraftmessungen) genutzt. Die KDI und der abgeleitete *Van't-Hoff*-Plot für den Temperaturbereich sind in Abbildung 4.1 für das gemahlene Material und in Abbildung 4.2 für die Flakes dargestellt. Die Reaktionsenthalpie beträgt für die Wasserstoffdesorption  $-28 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Laufe dieser Arbeit wurden mehrere Chargen (LOT) des Hydralloy Granulats beschafft und analysiert (Abbildung 4.3-A). Beim Vergleich der KDI der Chargen sind Unterschiede von 2 bar in den Plateaudrücken sichtbar. Diese könnten durch eine leicht unterschiedliche chemische Zusammensetzung und/oder eine andere Kristallitgröße entstehen. Die sich einstellenden C14-Laves Phasen erzeugen während der Hydrierung sehr ähnliche Hydridphasen mit gleichen Spannungen der Kristallgitter und daher gleichen Anstiegen der Plateaus. Im Gegensatz dazu werden beim Schmelzschleudern größere Unterschiede in den KDI sichtbar (Abbildung 4.3-B). Die Spannungen im Kristallgitter und die Zusammensetzung der geformten Hydride beeinflussen allerdings den Anstieg der KDI [128, 129, 133, 148, 164]. Details zur Entstehung und Definition des Anstiegs sind in Unterabschnitt 2.1.1 enthalten.

#### 4.1.2 MIKROSTRUKTUR, GAS- UND WÄRMETRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER VERBUNDWERKSTOFFE

Der Querschliff der TiMn<sub>2</sub>-MHV ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Ausgangspulver der P1 und P2-MHV besitzen beide einen hohen Feinkornanteil, sodass Inhomogenitäten zwischen größeren Partikeln gefüllt werden (A und B in Abbildung 4.4). Dennoch zeigt das P1-MHV-System durch eine größere Oberfläche und bessere Homogenität eine höhere Stabilität<sup>15</sup> und damit eine bessere Handhabbarkeit als die P2-MHV. Die größeren Partikel in den P2-MHV führen zu einer geringeren Oberfläche und ermöglichen eine Verarbeitung des Materials an Luft. Der Aufwand einer inerten Prozessierung entfällt und erleichtert die Herstellung der MHV sowie die Befüllung der Behälter. Die F-MHV werden ebenfalls an Luft hergestellt und der Querschliff ist in Abbildung 4.4-C dargestellt. Die großen plättchenförmigen Partikel richten sich, wie ENG, während der Verdichtung in radialer Richtung und damit senkrecht zur Pressrichtung aus. Sie erzeugen deutliche Inhomogenitäten und Poren, die nicht mit einem feinen Anteil des Metalls gefüllt werden können. Abbildung 4.4-D und -E zeigen Neutronenradiographien der an Luft prozessierbaren P2-MHV und F-MHV. Auch im Neutronen-Radiogramm wird deutlich, dass die hergestellten P2-MHV homogener sind als die F-MHV. Adsorbierte Spezies am Graphit, wie zum Beispiel Wasser, visualisieren die Ausrichtung des ENG im P2-MHV.

Alle MHV enthalten 5 Masse-% ENG, was im Verbundwerkstoff einem Volumenanteil von etwa 10 % entspricht. Der Pressdruck der MHV von 75 MPa erzeugt eine Porosität von 28 Volumen-%. Graphit wirkt als Presshilfsmittel und ermöglicht die Wärmeleitung im MHV. Es bildet während der Verdichtung aller Mischungen ein Netzwerk mit radialer Orientierung aus (braun in Abbildung 4.4). Mit der Ausrichtung des Graphits entstehen stark anisotrope Wärmeleitfähigkeiten und Gaspermeabilitäten. Zylindrische Tanksysteme mit einer radial ausgerichteten Gaseinleitung und Wärmetransfer über die Behälterwand profitieren von der Orientierung des ENG. Die Wärmeleitfähigkeit und die Gaspermeabilität sind in radialer

<sup>15</sup>Die Stabilität der MHV konnte in dieser Arbeit nur qualitativ bewertet werden. Hier als *stabil* beschriebene MHV haben definierte Kanten, keine Risse und zeigen keine Ablösung von Partikeln bei der Handhabung. Die quantitative Bewertung der Stabilität des Grünlings, zum Beispiel über den Elastizitätsmodul, ist nicht trivial und wird in zukünftigen Arbeiten eine Rolle spielen. Es ist eine geeignete Probengeometrie nötig und die Änderung dieser Eigenschaften im Laufe der Zyklisierung sind ebenfalls zu bewerten.

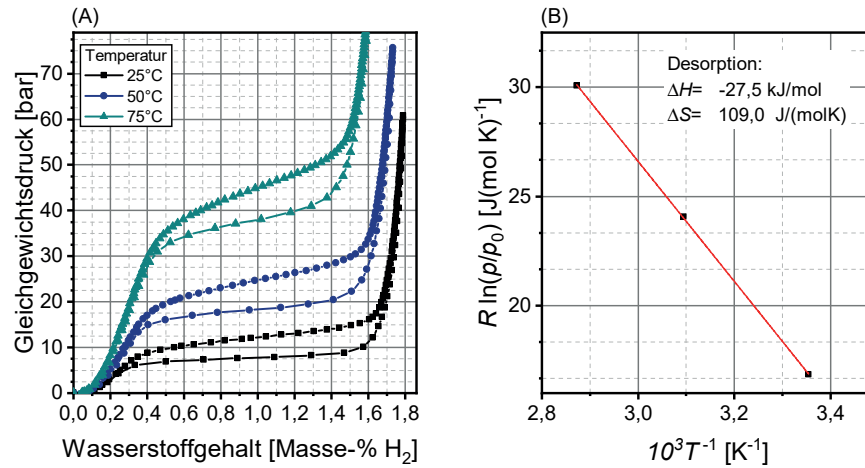


Abbildung 4.1: KDI der gemahlene  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung (P2, LOT 152319) und abgeleitete Eigenschaften.

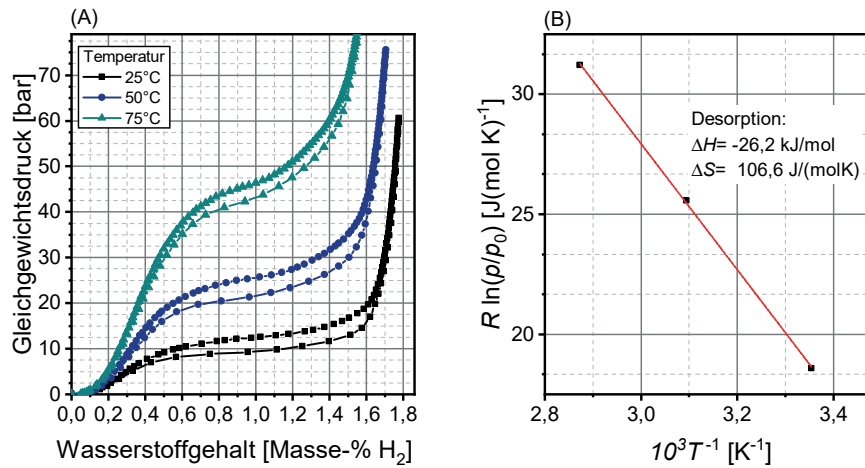


Abbildung 4.2: KDI der mittels Meltspinning hergestellten Flakes der  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung (F, LOT 152319) und abgeleitete Eigenschaften.

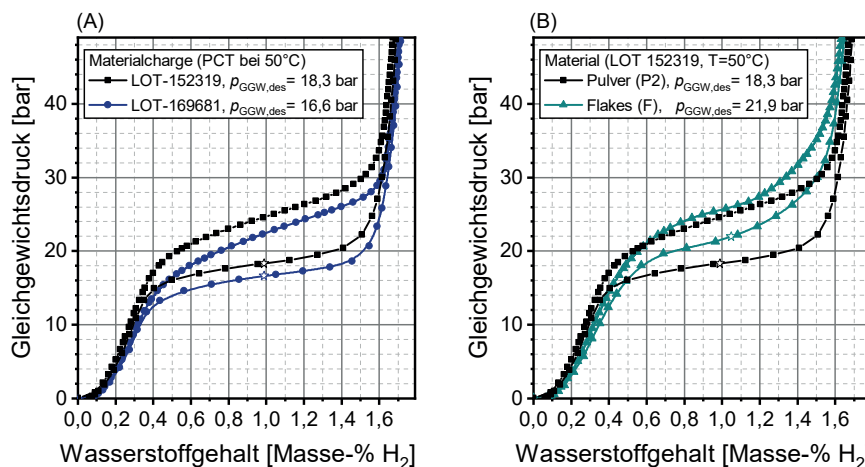
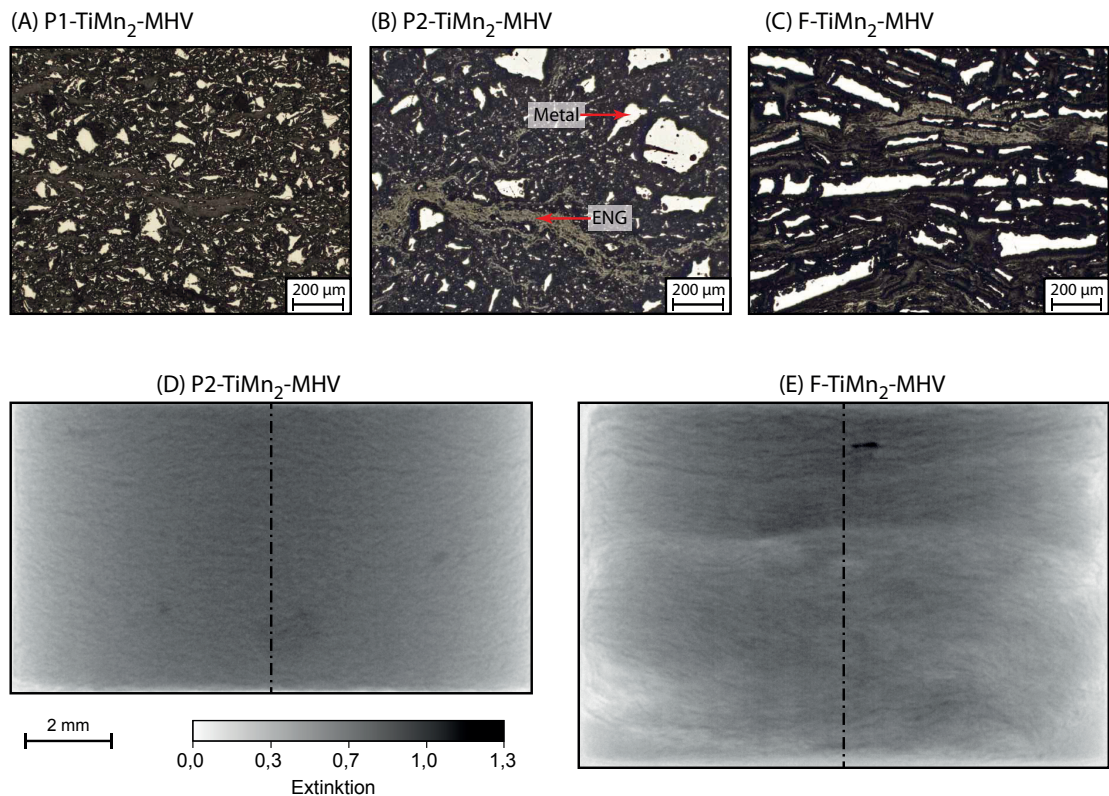


Abbildung 4.3: (A) Vergleich der KDI unterschiedlicher Produktionschargen der  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung und (B) Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die KDI bei 50°C. Die Mitte des Desorptionsplateaus ist für alle KDI mit ☆ gekennzeichnet.

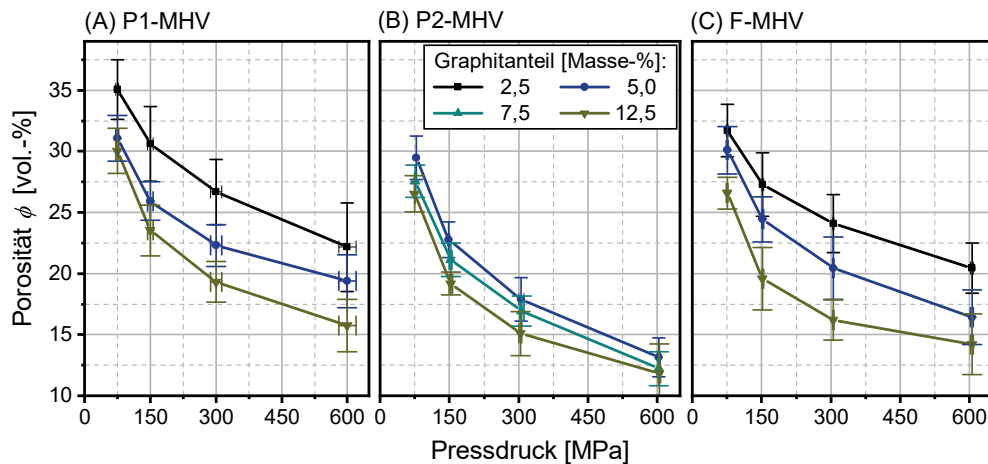


**Abbildung 4.4:** Querschliffe und Neutronenradiographien von MHV, die mit 5 Masse-% ENG und 75 MPa Pressdruck hergestellt wurden: Abbildung A zeigt P1-MHV mit einer Pulverpartikelgröße von  $d_{50} = 32 \mu\text{m}$ , B/D zeigen P2-MHV mit einer Partikelgröße von  $d_{50} = 63 \mu\text{m}$  und C/E die F-MHV, die plättchenförmige Flakes enthalten.

Richtung erhöht [90, 175, 177, 178]. Beispielhaft ist im Anhang in Abbildung A.5 die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Gaspermeabilität von der Zusammensetzung der MHV dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit in radialer Richtung ist direkt mit dem Volumenanteil des Graphits im Verbundwerkstoff skalierbar. Die Gaspermeabilität ist im Wesentlichen von der spezifischen Oberfläche, die sich indirekt proportional zur Partikelgröße verhält, und von der Rauheit der Partikel innerhalb des MHV abhängig [170].

Abbildung 4.5 zeigt die Porositäten der drei Verbundwerkstoffsysteme P1-MHV, P2-MHV und F-MHV. Sie weisen Dichten im Bereich von  $3,46 \text{ g cm}^{-3}$  bis  $4,66 \text{ g cm}^{-3}$  auf. Mit steigendem Pressdruck wird die Pulvermischung in jedem Materialsystem stärker kompaktiert und der Porenvolumenanteil weiter gesenkt. Mit steigendem Graphitanteil verringert sich die Reibung zur Wand der Matrize und der Partikel im MHV. Eine stärkere Verdichtung ist möglich. Die Stabilität der Presslinge nimmt mit steigendem Pressdruck und steigendem Graphitanteil zu.

Die Eigenschaften aller MHV verändern sich mit der ersten Wasserstoffaufnahme (siehe Abbildung A.6). Die Volumenausdehnung des Kristallgitters bei der Bildung der Hydridphase erzeugt Spannungen innerhalb der Partikel und das spröde Material bricht und dekrepiert. Die Anzahl der Wärmeübergangswiderstände zwischen den Partikeln steigt. Die Volumenausdehnung kann außerdem zur Destabilisierung des ENG-Netzwerks führen. Ein Abriss von Graphitadern und eine geringere Wärmeleitfähigkeit sind die Folgen [170]. Die Gaspermeabilität wird durch die Dekrepiation und die steigende Oberfläche verringert. In dieser Größenordnung der Gaspermeabilität ist jedoch keine Gastransportlimitierung in technischen Systemen zu erwarten [86].



**Abbildung 4.5:** Porositäten der Verbundwerkstoffe der  $\text{TiMn}_2$ -basierten MHV in Abhängigkeit vom Pressdruck, der Partikelform und -größe. Abbildung A zeigt die P1-MHV mit einer Metallpartikelgröße von  $32\ \mu\text{m}$  (hergestellt mit Mahlverfahren 1, [170]) und Abbildung B zeigt die P2-MHV mit einer Metallpartikelgröße von  $63\ \mu\text{m}$  (hergestellt mit Mahlverfahren 2). Abbildung C zeigt die Eigenschaften der F-MHV, die plättchenförmige Partikel enthalten.

Presslinge des  $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystems, hergestellt mit 5 Masse-% Graphit und 75 MPa, weisen gute Eigenschaften für die dynamische Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden auf [170]. Eine Beimischung von 5 Masse-% ENG ergibt eine deutliche Steigerung der Wärmeleitfähigkeit und nur eine leichte Senkung der gravimetrischen Wasserstoffspeicherdichte. Eine Kompaktierung der Mischung mit einem Pressdruck von 75 MPa erzeugt stabile MHV mit geringeren Porositäten von 25 Volumen-% und gesteigerten volumetrischen Speicherdichten. Daher werden diese Parameter im Folgenden für viele Untersuchungen gewählt und so eine Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen MHV sichergestellt.

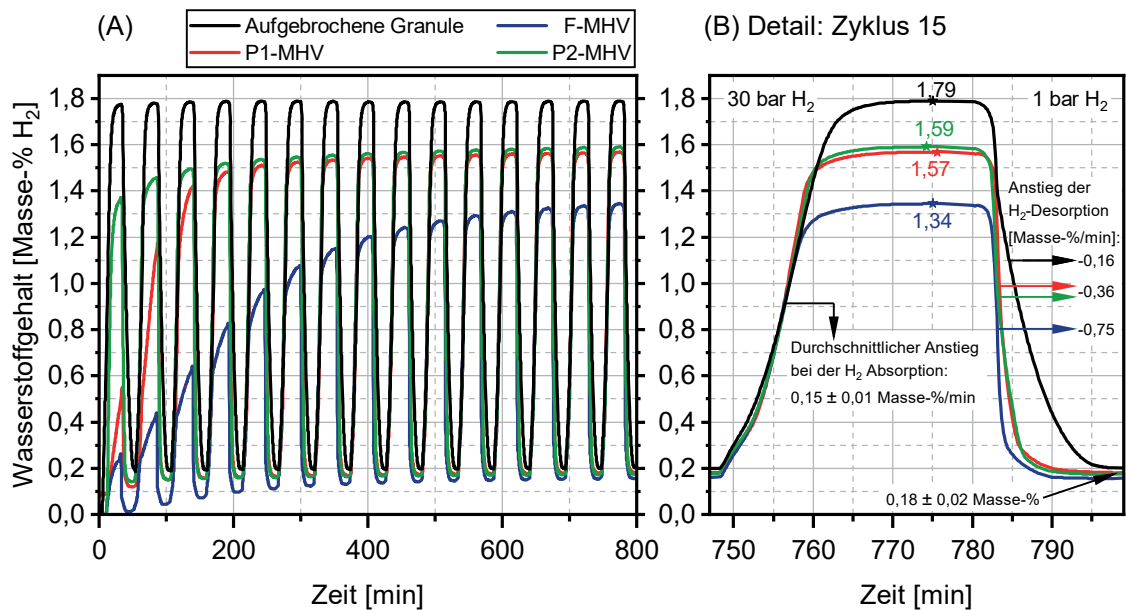
#### 4.1.3 WASSERSTOFFSORPTION DER VERBUNDWERKSTOFFE

Das Sorptionsverhalten der Verbundwerkstoffe ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die unter Inertgas aufgebrochene Granule dient als Referenz der maximalen Wasserstoffkapazität. Die Absorptionsdrücke wurden für alle Experimente ausreichend hoch gewählt (mindestens 30 bar bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -Phase), um einen Einfluss des leicht variierenden Plateaudrucks (Chargenzusammensetzung, Herstellungsrouten) ausschließen zu können.

#### AKTIVIERUNG

Das unter Inertgas aufgebrochene Granulat ist an den Bruchflächen frei von Oxiden und es erfolgt eine Hydridbildung bei erstem Wasserstoffkontakt. In den ersten Zyklen zeigt der P1-MHV im Vergleich zum P2-MHV und dem Granulat eine geringere Aktivität (siehe Abbildung 4.6-A). Die absorbierte Wasserstoffmasse steigert sich jedoch stetig. Der F-MHV zeigt eine noch langsamere Wasserstoffaufnahme. Das unterschiedliche Verhalten während der Aktivierung kann durch einen unzureichenden Stofftransport in das oder im Kristallgitter ausgelöst werden. Vor der Diffusion von atomarem Wasserstoff im Kristallgitter muss eine Dissoziation an der Oberfläche und eine Durchdringung von Oxidschichten realisiert werden. Dicke und Zusammensetzung der Schicht spielen dabei eine wichtige Rolle. Abbildung 4.7 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von angeschnittenen P2-Partikeln (A) und angeschnittenen Flakes (B). Die an Luft hergestellten P2-Partikel weisen eine maximale Oxidhautdicke von 15 nm auf. Streckenweise war mit der gewählten Methode (FIB-SEM)



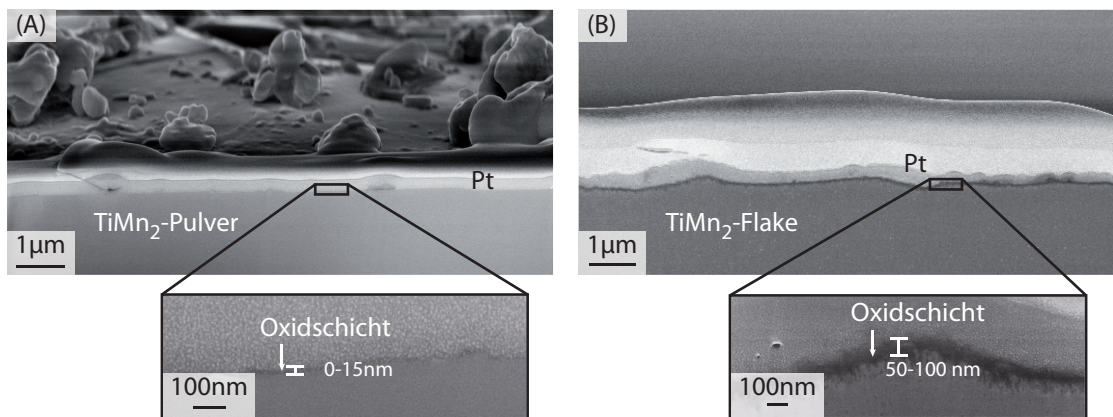


**Abbildung 4.6:** A zeigt die Wasserstoffaufnahme der hergestellten TiMn<sub>2</sub>-basierten Verbundwerkstoffe und einer aufgebrochenen Granule. Dargestellt sind 15 Ab- und Desorptionszyklen bei 25 °C mit Gasdrücken von 30/1 bar H<sub>2</sub>. Der P1-MHC und der F-MHC wurden vor der Zyklisierung mit Temperatur (75 °C) und H<sub>2</sub> (5 bar) beaufschlagt, um Oxide an der Oberfläche aufzubrechen und eine Wasserstoffaufnahme für die Zyklisierung zu erleichtern. B zeigt Zyklus 15 detailliert unter Angabe der maximalen Wasserstoffmenge (mit ★ gekennzeichnet) und der H<sub>2</sub> Ab- und Desorptionsgeschwindigkeiten der Materialien. Der unter diesen Bedingungen irreversible Anteil beträgt 0,18 Masse-% H<sub>2</sub>.

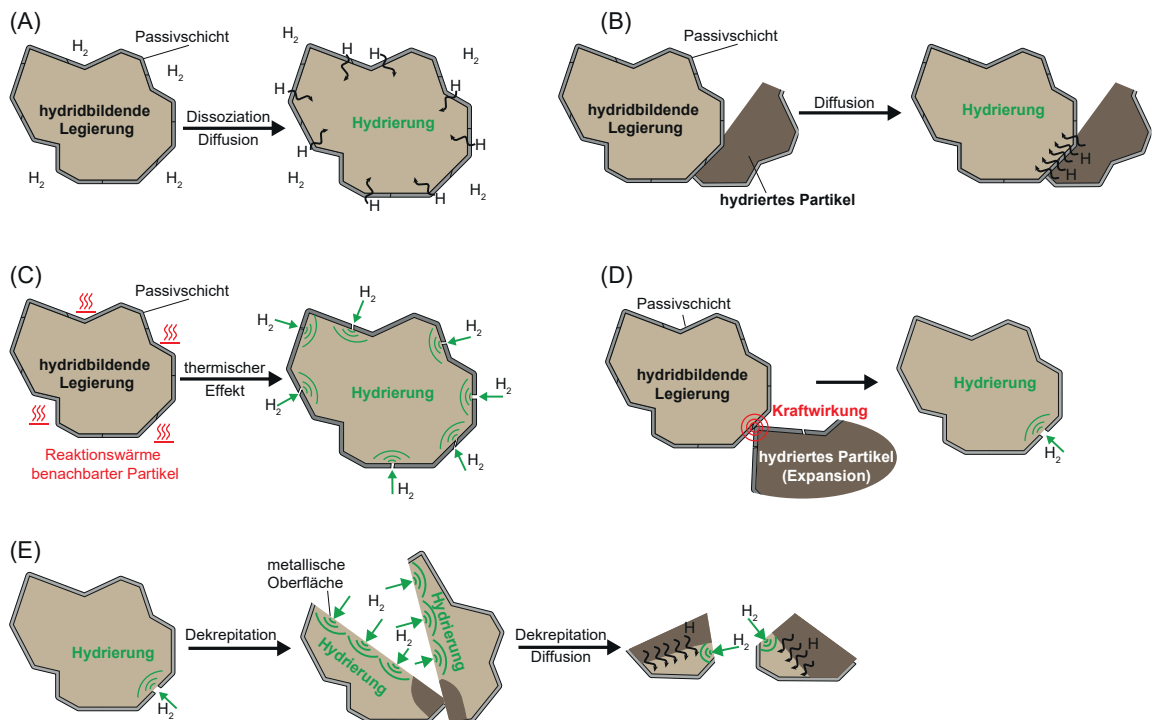
keine Oxidschicht nachweisbar. Im Gegensatz dazu zeigen die Flakes eine deutlich sichtbare Oxidschicht mit einer Dicke von 50 bis 100 nm, was die Argumentation unterstützt.

Die oberflächlich vorhandenen Oxide, die eine Passivierung der Oberfläche erzeugen, können zusammenfassend durch folgende Mechanismen überwunden werden (Die Mechanismen A bis E sind schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt.):

- (A) Molekularer Wasserstoff dissoziiert an der Oberfläche und diffundiert durch die Passivschicht. Es erfolgt eine Sättigung des Partikels mit gelöstem atomarem Wasserstoff und die Hydrierung des Metalls setzt ein.
- (B) Hydrierte Partikel erzeugen durch die reversible Gleichgewichtsreaktion stets atomare Wasserstoffspezies an der Oberfläche. Durch den räumlichen Kontakt der Hydridphase des benachbarten Partikels mit der Passivschicht kann eine Beeinflussung des Stofftransports erreicht werden. Eine positive Wirkung *naszierenden Wasserstoffs* durch einen Kontakt von hydrierten mit unhydrierten Partikeln wurde bisher nicht eindeutig nachgewiesen, ist jedoch möglich [97].
- (C) Das Hydrieren benachbarter Partikel erzeugt Wärme. Die Oxidhaut wird thermisch mit Spannungen beaufschlagt und bricht. Die Hydrierung des darunter liegenden Materials wird ermöglicht [86, 171]. Außerdem ist die Diffusionsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig und steigt mit erhöhter Temperatur. Eine erhöhte Temperatur kann eine schnellere Durchdringung der Passivschicht bewirken.
- (D) Das Hydrieren benachbarter Partikel erzeugt weiterhin eine Volumenänderung der festen Phase. Die Oxidhaut wird mechanisch belastet und bricht. Die Hydrierung des darunter liegenden Materials wird ermöglicht [86, 171].



**Abbildung 4.7:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines angeschnittenen P2-Pulverpartikels (A) und eines angeschnittenen plättchenförmigen Partikels (B) zur Bestimmung der Oxidschichtdicke der Materialien. Die Oxidhaut des gemahlten P2-Pulvers ist teilweise nicht detektierbar. Es wurde eine maximale Dicke von 15 nm bestimmt. Die Flakes haben oberflächliche Oxide mit einer Dicke zwischen 50 bis 100 nm.



**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung der Aktivierungsmechanismen im TiMn<sub>2</sub>-basierten Materialsystem, nach [86, 97, 171]. Eine genaue Beschreibung der vorgeschlagenen Mechanismen ist in der Aufzählung auf Seite 49 enthalten.

- (E) Die Hydrierung großer Partikel erzeugt ebenfalls interne Spannungen, die die Dekrepitation auslösen. Die entstehenden Oberflächen sind frei von Oxiden und hoch reaktiv. Wasserstoff kann ohne die negative Wirkung von Passivschichten dissoziieren und diffundieren.

Der Anteil der einzelnen Mechanismen am Aktivierungsprozess ist abhängig von der Partikelgröße, der damit entstehenden Oberfläche, dem Herstellungsverfahren, der Mikrostruktur, den Oxidhäuten unterschiedlicher Dicke und deren Zusammensetzung.

## **SPEICHERKAPAZITÄT**

Das Granulat absorbiert 1,8 Masse-%  $H_2$  bei 25 °C. Unter den gewählten praxisnahen Bedingungen sind 1,6 Masse-%  $H_2$  von der Legierung reversibel ab- und desorbierbar (siehe Abbildung 4.6-B). Die P1/P2-MHV enthalten 5 Masse-% ENG und durch die Zugabe von inertem Material ändert sich der gravimetrische Wasserstoffgehalt der MHV entsprechend. Die maximale Wasserstoffkonzentration wird im Experiment jedoch um ca. 11 % auf 1,6 Masse-%  $H_2$  gesenkt. Das entspricht einer volumetrischen Speicherdichte von  $56 \text{ g l}^{-1}$  eines MHV bei vernachlässigter Volumenexpansion. Diese unerwartet starke Senkung könnte durch Oxidationen oder Vergiftungen bei der Herstellung der Verbundwerkstoffe entstehen. Auch könnten Verunreinigungen des ENG und folgende Reaktionen mit dem wasserstoffabsorbierenden Material ausgelöst werden. Verglichen mit den P-MHV und dem Granulat absorbierten die F-MHV noch weniger Wasserstoff, was durch die dickere Oxidschicht verursacht werden könnte. Unter den milden Bedingungen ist es nicht möglich, die Oxide zu reduzieren. Sie werden lediglich aufgebrochen und liegen als inertes Material vor, das die gravimetrische Speicherdichte senkt. Im fünfzehnten Zyklus erreichte der F-MHV lediglich eine Kapazität von 1,34 Masse-%  $H_2$ .

## **KINETIK**

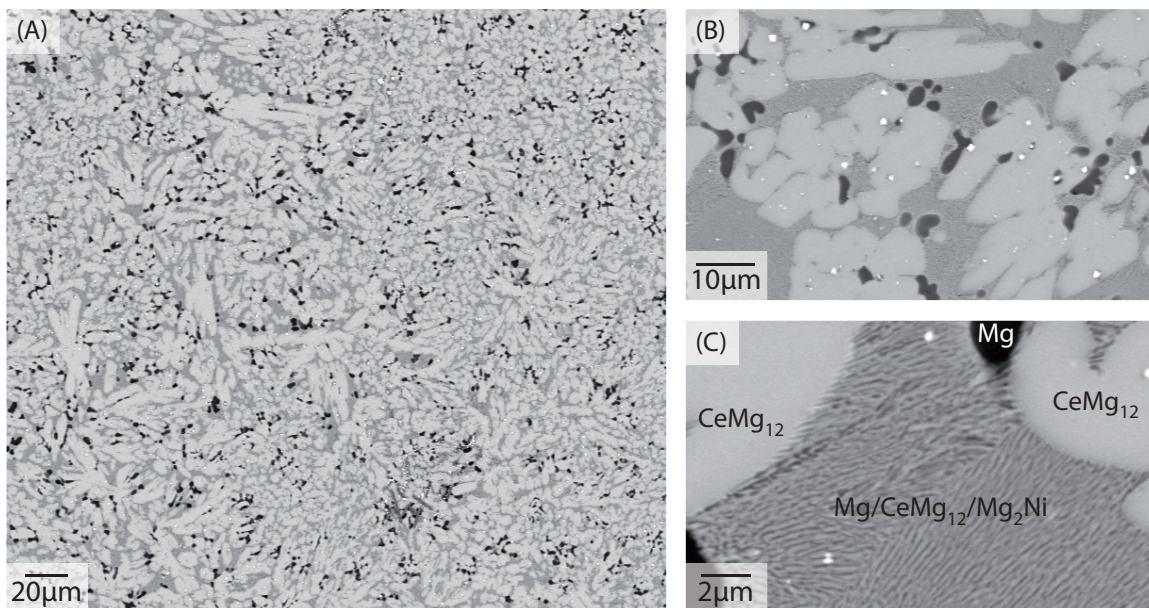
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffabsorption beträgt für alle MHV und die Granule ca.  $0,15 \text{ Masse-\% min}^{-1}$ . Sie ist limitiert durch den maximalen Gasfluss der Anlage und den damit entstehenden Druckaufbau. In 12 min wurde der Druck von 1 bar auf 30 bar gesteigert. Im Gegensatz dazu ist der Druckabbau schneller möglich (29 bar in 3 min). Es werden weitere Unterschiede der Materialien sichtbar. Die Wasserstoffdesorption der F-MHV erfolgte mit  $-0,75 \text{ Masse-\% min}^{-1}$ , der P1/P2-MHV mit  $-0,36 \text{ Masse-\% min}^{-1}$  und der gebrochenen Granule mit  $-0,16 \text{ Masse-\% min}^{-1}$ . Die hohe Kinetik des F-MHV kann durch die Rascherstarrung und die geringe Kristallitgröße ausgelöst worden sein. Die erhöhte Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit entlang der Korngrenzen verbessert den Stofftransport innerhalb der Partikel [57]. Die geringe Desorptionsgeschwindigkeit der gebrochenen dekrepitierten Granule zeigen deutlich die Grenzen dieser einfachen Methode, den Behälter mit Granulat oder einer Pulverschüttung zu füllen. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des entstandenen Pulverbetts führte zu einer unzureichenden Wärmezufuhr und damit zu einer Limitierung der Wasserstoffdesorption. Die Wärmetransportlimitierung ist für höhere Materialmassen noch wesentlich stärker zu erwarten, da die Masse der Tankwand und der gespeicherten latenten Wärme bezogen auf die Materialmasse geringer sein wird. Außerdem steigt die Weglänge durch das Pulverbett. Der Wärmeleitkoeffizient wird durch die steigende Anzahl der Kontaktwiderstände zwischen den Partikeln sinken und den Wärmestrom begrenzen.

## 4.2 Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-BASIERTES MATERIALSYSTEM

Die Legierung aus 90 Atom-% Mg, 5 Atom-% Ni und 5 Atom-% Ce wurde eigens entwickelt, um die Aktivierbarkeit und die Reaktionskinetik reiner Mg- oder MgNi-Legierungen zu erhöhen. Ce und Ni weisen hohe katalytische Aktivitäten auf und durch Zugabe von Ce wird in Mg-Legierungen eine Verkleinerung der Kristallitgröße erreicht [123, 244]. Mg bildet MgH<sub>2</sub> mit einer theoretischen Wasserstoffkapazität von 7,6 Masse-% [101]. Die Zusätze Ni und Ce verringern die Wasserstoffkapazität der Legierung auf maximal 5,78 Masse-%. Die Dichte der hergestellten Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung beträgt 2,4 g cm<sup>-3</sup> und damit nur etwa 40 % der Dichte der TiMn<sub>2</sub>-basierten Legierung.

### 4.2.1 MIKROSTRUKTUR DER LEGIERUNG

Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Gefüges der abgegossenen und gemahlenen Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Mittels XRD/Rietveld-Analyse wurden drei Hauptbestandteile im Ausgangszustand identifiziert. Die EDX-Messungen an den einzelnen Phasen zeigten, dass geringe Anteile an Ni und Ce im metallischen Mg gelöst sind (dunkle Bereiche in Abbildung 4.9). Als zweite Phase liegt eine Ce-reiche Mg-Phase vor, die zu CeMg<sub>12</sub> bestimmt wurde (hellgrau). Auch in dieser Phase sind geringe Ni-Anteile gelöst. Die Ni-reiche Phase Mg<sub>2</sub>Ni bildet ein ternäres Eutektikum mit CeMg<sub>12</sub> sowie Mg und ist in Abbildung 4.9-C zu erkennen. Ebenfalls gut zu erkennen ist der Übergang bzw. die Grenze zwischen CeMg<sub>12</sub> und dem Eutektikum. In der Literatur wurden ähnliche Phasen und Strukturen identifiziert, die die Aktivierung der Legierung begünstigen [239, 244].



**Abbildung 4.9:** Aufnahmen des Gefüges der Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung mit dem Rasterelektronenmikroskop bei unterschiedlichen Vergrößerungen (A, B). Der Vergleich der EDX- und XRD-Messungen ließ eine Zuordnung der Phasen zu (C).



## 4.2.2 WASSERSTOFFSORPTION DER LEGIERUNG

### THERMODYNAMIK

Die  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung bildet drei Hydridphasen: Es bildet sich Magnesiumhydrid ( $\text{MgH}_2$ ), Magnesium-Nickelhydrid ( $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ) und Cerhydrid ( $\text{CeH}_{2-3}$ ). Die KDI in Abbildung 4.10 zeigen allerdings nur zwei Plateaus. Das erste Plateau zeigt einen geringen Anstieg und eine geringe Hysterese. Dieses Plateau bildet den Hauptanteil der gespeicherten Wasserstoffmenge und zeigt damit die Bildung/Zersetzung von  $\text{MgH}_2$ . Die Reaktionsenthalpie der Desorption wurde zu  $76,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt und entspricht damit den Literaturwerten von  $76 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [51, 101, 145, 168, 169, 183, 220]. Das zweite Plateau zeigt in Übereinstimmung mit der Literatur die Bildung/Zersetzung des komplexen  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  mit einer Reaktionsenthalpie von  $67,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [51]. Die Bildung des  $\text{CeH}_{2-3}$  wird in den KDI nicht abgebildet.

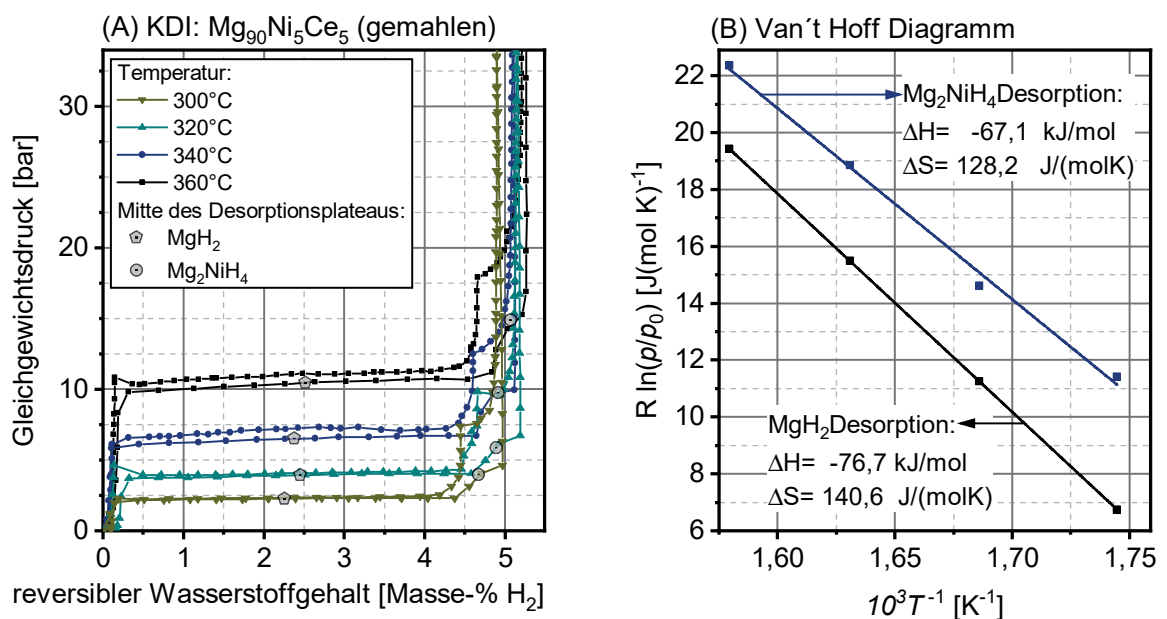
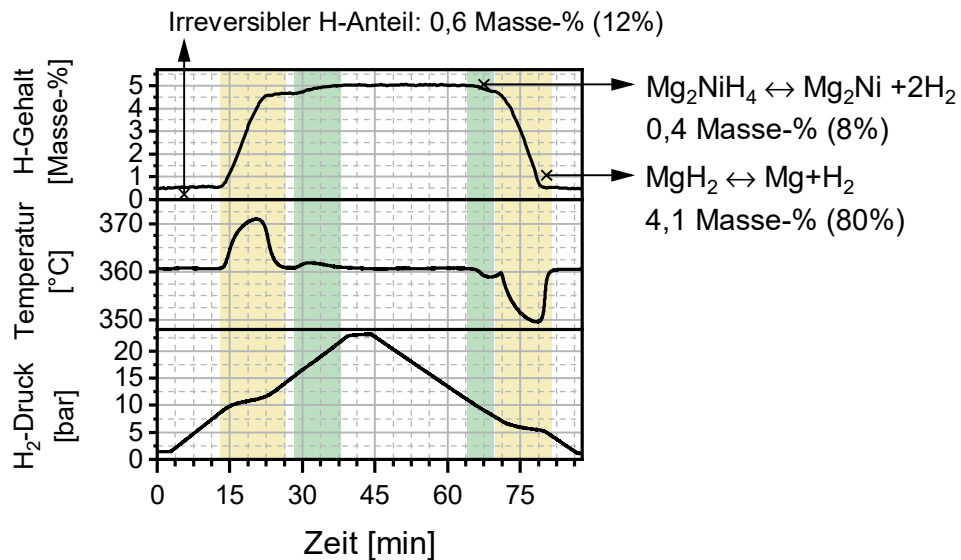


Abbildung 4.10: Konzentrations-Druck-Isothermen (A) der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung und abgeleitete Eigenschaften (B).

Bei sehr langsamen Änderungen der Reaktionsbedingungen lässt sich in-situ die Entwicklung der Hydridphasen beobachten. Abbildung 4.11 zeigt den Wasserstoffgehalt (berechnet aus Neutronenradiographien) während einer langsamen Drucksteigerung bei einer Reaktionstemperatur von 360 °C. Es sind drei Bereiche bei der Wasserstoffaufnahme erkennbar. Bereich 1 (gelb hinterlegt) kennzeichnet die Bildung des  $\text{MgH}_2$  bei Gasdrücken zwischen 9 bis 12 bar. Die KDI des Materials (Abbildung 4.10) zeigen genau in diesem Druckbereich das Plateau der Hydrierung des Mg. Bei höheren Drücken setzt die Bildung des  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  ein [191]. Die Hydrierung von  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  ist durch Bereich 2 (grün hinterlegt) gekennzeichnet und für die Wasserstoffabsorption gut von der  $\text{MgH}_2$ -Bildung getrennt. Die Bildung der Hydridphasen und die Exothermie der Reaktionen zeigen voneinander getrennte Temperaturpeaks. Der dritte Bereich ist der irreversible Wasserstoffanteil des  $\text{CeH}_{2-3}$ . Mit der Änderung des Wasserstoffgehalts zwischen den Phasen ist eine Quantifizierung möglich. Der irreversible Anteil des  $\text{CeH}_{2-3}$  beträgt ca. 12 % des aufgenommenen Wasserstoffs. Der Anteil des  $\text{MgH}_2$  beträgt 80 %. Der Anteil des  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  beträgt 8 %. Diese Ergebnisse decken sich weitge-

hend mit den theoretischen Berechnungen (5,6 %  $\text{CeH}_3$ , 88,9 %  $\text{MgH}_2$ , 5,6 %  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  der absorbierten Stoffmenge). Während des Umschmelzprozesses kommt es durch den hohen Dampfdruck von Magnesium zu einem Materialverlust, der eine erhöhte Konzentration von Ce und Ni erklärt.



**Abbildung 4.11:** Wasserstoffaufnahme und Phasenentwicklung bei langsamer Steigerung des Gasdrucks und einer Reaktionstemperatur von 360 °C. Der Wasserstoffgehalt des MHV (25 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck) wurde aus Neutronenradiographien berechnet. In Klammern ist der relative Anteil der Phasen an der aufgenommenen Wasserstoffmenge angegeben. Die gelb hinterlegten Bereiche zeigen die Bildung/Zersetzung von  $\text{MgH}_2$ . Grün hinterlegte Bereiche werden  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  zugeordnet.

## KINETIK

Die Kinetik Mg-basierter  $\text{H}_2$ -Speicherlegierungen wird häufig durch geringe Diffusionsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs im Festkörper (Metall/Metallhydrid) limitiert [51]. Ein Lösungsansatz ist die Verringerung der Partikelgröße und damit die Verkürzung der zu diffundierenden Weglänge im Material [248]. Eine zweite Möglichkeit ist die Herstellung nanokristalliner Materialien, an deren Korngrenzen die H-Diffusion stark beschleunigt stattfindet [249].

Bei der hier entwickelten Legierung lassen sich feine  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Partikel und selbst grobe  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Granulate hydrieren und dehydrieren. Abbildung 4.12 zeigt die erste Wasserstoffaufnahme der gebrochenen und anschließend zerkleinerten Legierung (Granulat, 3 bis 12 mm), der nass gemahlene Legierung ( $d_{50} = 87 \mu\text{m}$ ) und der schmelzgeschleuderten  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung (Banddicke 77  $\mu\text{m}$ ). Als Vergleich ist eine schmelzgeschleuderte  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ -Legierung (Banddicke 85  $\mu\text{m}$ ) dargestellt. Alle Materialien zeigten bereits im ersten Zyklus eine Wasserstoffaufnahme, nachdem die Reaktionstemperatur von 300 °C überschritten wurde (siehe Markierung). Das  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Pulver erreichte nach 65 min eine Konzentration von 4 Masse-%  $\text{H}_2$ . Die Flakes starteten später mit der Wasserstoffabsorption und erreichten nach 90 min 4 Masse-%  $\text{H}_2$ . Nach 10 h erreichten beide Materialien 5,5 Masse-%  $\text{H}_2$ . Das entspricht 95 % der theoretischen Kapazität<sup>16</sup>.

<sup>16</sup>5,78 Masse-%  $\text{H}_2$ . Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ , der Stöchiometrie entsprechend, 88,9 %  $\text{MgH}_2$ , 5,6 %  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  und 5,6 %  $\text{CeH}_3$  bildet. Damit sind 83 % der aufgenommenen Wasserstoffmasse auf  $\text{MgH}_2$ , 10 % auf  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  und 7 % auf  $\text{CeH}_3$  zurückzuführen.



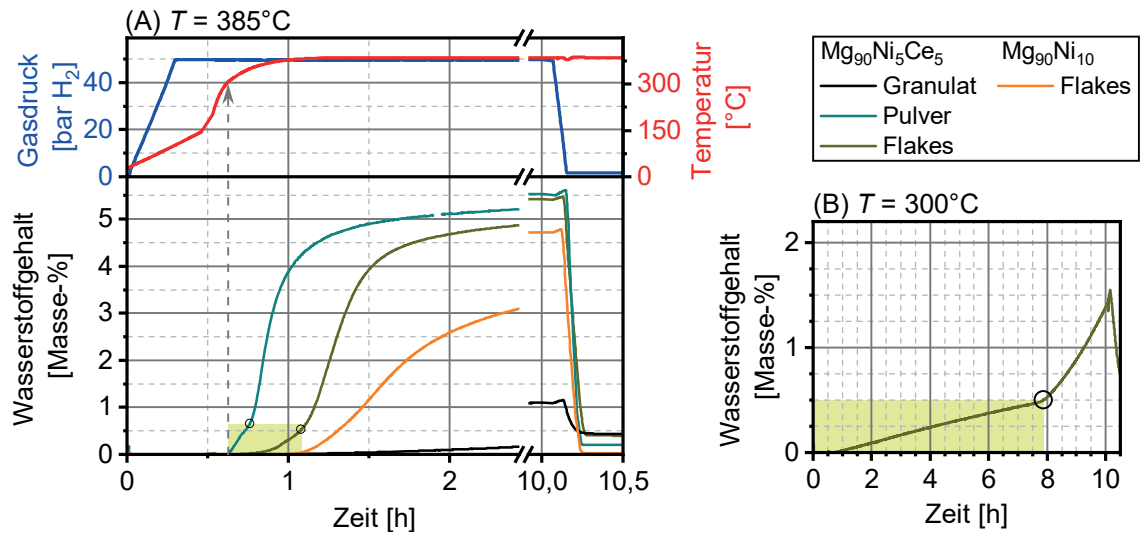


Abbildung 4.12: (A) Hydrierung von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  und  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ -Legierungen unterschiedlicher Partikelform und Partikelgröße unter gleichen Bedingungen ( $385^\circ\text{C}$ , 50 bar/1 bar Ab-/Desorptionsdruck). (B) zeigt die Wasserstoffab- und -desorption bei verringerter Reaktionstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Flakes.

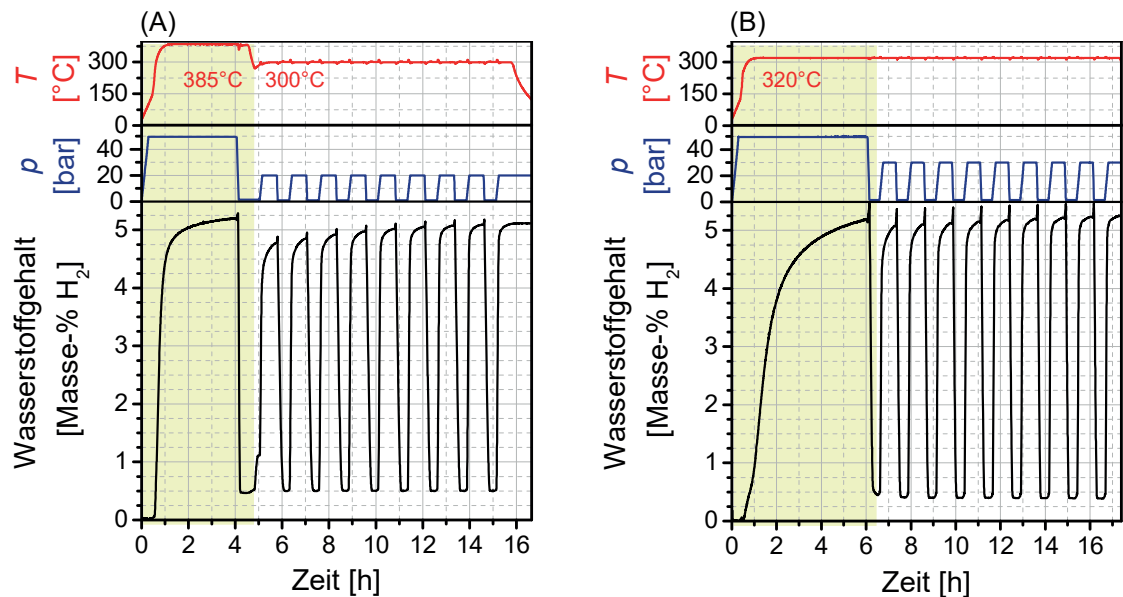


Abbildung 4.13: Zyklisierung von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Pulvern in der Magnetschwebewaage mit unterschiedlichen Parametern. (A) Aktivierungszyklus (gelb hinterlegt) bei  $385^\circ\text{C}$  und anschließende Zyklisierung bei  $300^\circ\text{C}$ . (B) Aktivierungszyklus und folgende Zyklisierung bei  $320^\circ\text{C}$ .

Kommerzielle und damit industriell nutzbare Wasserstoffspeicherlegierungen müssen in kurzer Zeit und mit geringem Wasserstoffeinsatz aktivierbar sein. Geringe Reaktionstemperaturen, geringe Gasdrücke und geringe Aktivierungszeiten führen zu einer kostengünstigen und damit wirtschaftlichen Inbetriebnahme des Speichermaterials bzw. des Speichers. Abbildung 4.13 zeigt einen Teil der Ergebnisse einer Parametervariation zur technisch sinnvollen Aktivierung und Zyklierung der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung. Das Ziel ist, mit minimalem Energie- und  $\text{H}_2$ -Einsatz das Material in kurzer Zeit zu aktivieren (im Diagramm gelb hinterlegt) und anschließend dynamisch zu be- und entladen. Beide Prozeduren erreichen Wasserstoffgehalte  $>5$  Masse-% im Aktivierungszyklus. Die Methode B mit verringerter Aktivierungstemperatur wurde angewandt, um das Material unter praxisnahen Bedingungen (Desorption gegen  $>1$  bar  $\text{H}_2$ ) zu nutzen.

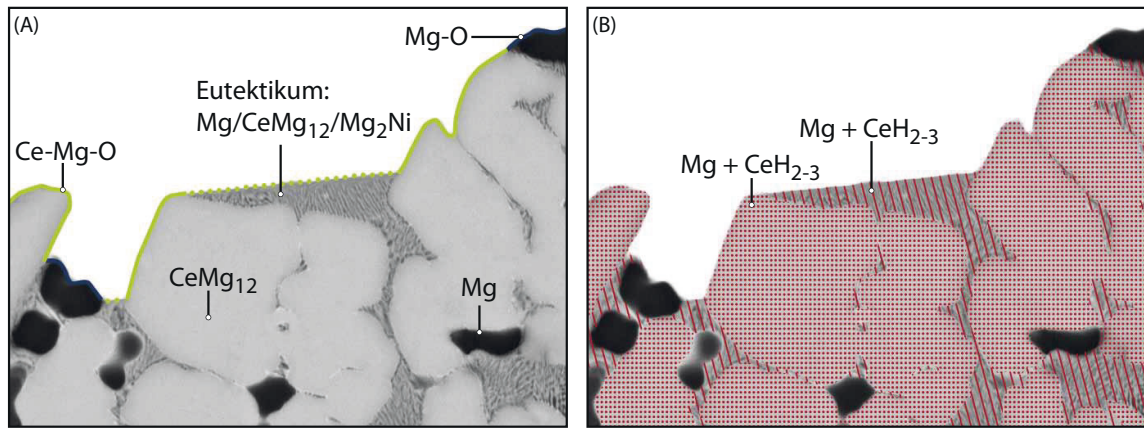
## MECHANISMUS DER HYDRIDBILDUNG

Im Folgenden werden die Informationen der Untersuchungen zur Thermodynamik und der Kinetik zusammengefasst, ein Reaktionsmechanismus der Hydridbildung vorgeschlagen und vergleichend zur Fachliteratur diskutiert. Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 verdeutlichen die Argumentation durch schematische Darstellungen.

Der Herstellungsprozess erfordert eine Handhabung des Pulvers an der Luft und es bilden sich dünne oberflächliche Oxidhäute, die mittels Röntgendiffraktometrie nicht auflösbar sind. Ce und Mg sind sauerstoffaffin und bilden oberflächlich Oxide [97]. Der hohe Ni-Anteil in der  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -Phase verhindert nach *Schlapbach et al.* eine Oxidation der Oberfläche [204, 206]. Weiterhin wird die Dissoziation von molekularem Wasserstoff zu atomarem Wasserstoff an den metallischen Oberflächen durch Ni und  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  begünstigt [104, 167, 191]. Als Vergleich beträgt die Dissoziationsenergie von Wasserstoff an reinem Mg 1 eV und an reinem Ni 0,1 eV. Abbildung 4.14-A enthält eine schematische Darstellung des Gefüges der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung und der entstehenden Oxidschichten.

Charakteristisch für alle  $\text{H}_2$ -Sorptionmessungen im  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Stoffsystem sind die unterschiedlichen Anstiege bei der ersten Wasserstoffaufnahme. Der Bereich mit geringer Kinetik ist in Abbildung 4.12 gelb hinterlegt und der Zeitpunkt der Änderung der Kinetik markiert. Bei der Durchführung der Aktivierung des Materials mit geringerer Temperatur (300 °C, siehe Abbildung 4.12-B) wird dieser Unterschied deutlicher. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten können das Entstehen unterschiedlicher Hydridphasen zeigen und/oder das Entstehen einer katalytisch aktiven Spezies kennzeichnen. Die aufgenommene Wasserstoffmenge bis zur Änderung des Anstiegs entspricht stets genau dem irreversiblen Anteil an Wasserstoff, der in der Probe nach der Aktivierung verbleibt. Röntgenographische Untersuchungen des dehydrierten Zustands haben ergeben, dass neben metallischem Mg und einer  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -Phase auch  $\text{CeH}_{2-3}$  in genau diesem Anteil vorliegt. Reine  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ -Legierungen zeigen dieses Verhalten nicht (siehe Dehydrierung von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$  in Abbildung 4.12-A). Der Anteil der aufgenommenen Wasserstoffmenge zur Bildung des  $\text{CeH}_{2-3}$  beträgt bei theoretisch vollständiger Hydrierung 7 % der Gesamtkapazität bzw. 0,4 Masse-%  $\text{H}_2$ . Dieser irreversible Anteil wurde auch mit Messungen in der Magnetschwebewaage detektiert (gelb hinterlegter Bereich in Abbildung 4.12). Diese Punkte lassen den Rückschluss zu, dass  $\text{CeH}_{2-3}$  während des ersten Wasserstoffkontakts<sup>17</sup> gebildet wird. Die vollständige Hydrierung von Ce nach der

<sup>17</sup>Cerhydrid bildet sich aus metallischen Ce oder Ce-reichen Legierungen bereits bei geringsten Wasserstoffpartialdrücken und ist sehr stabil. Erst oberhalb von 550 °C lassen sich Gleichgewichtsdrücke von wenigen Pa detektieren [134, 159, 200].



**Abbildung 4.14:** (A) Schematische Darstellung des Ausgangszustands der Metalllegierung nach der Handhabung an Luft. Bis auf Mg<sub>2</sub>Ni an der Oberfläche sind die Oberflächen mit Oxidhäuten belegt. (B) Nach der Einleitung von Wasserstoff entsteht bei ausreichender Reaktionstemperatur von mindestens 300 °C Cerhydrid ausgehend von CeMg<sub>12</sub> (schematisch dargestellt).

Keimbildung führt zu der schematisch in Abbildung 4.14-B dargestellten Modellvorstellung. Cerhydrid bildet sich hier irreversibel aus der CeMg<sub>12</sub>-Phase, wie in Gleichung 4.1:



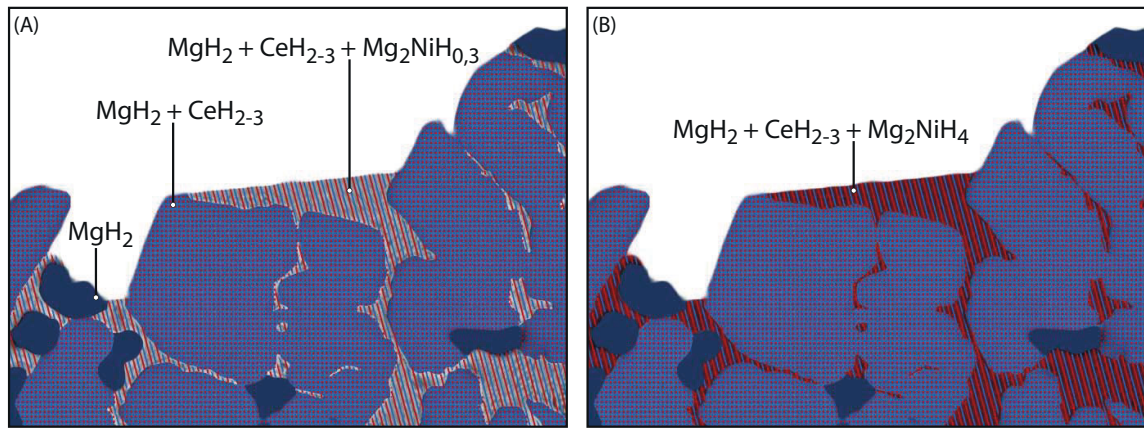
Im Kristallgitter ist die Wasserstoffdiffusion entlang der Korngrenzen sehr schnell und im Gegensatz dazu in reinem Mg und MgH<sub>2</sub> sehr langsam. Die Volumenausdehnung des Kristallgitters bei der Bildung des CeH<sub>2-3</sub> innerhalb des CeMg<sub>12</sub> wirkt sich auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Mg positiv aus: Es entsteht eine Änderung der atomaren Packungsdichte, die die Mobilität des Wasserstoffs erhöht [51]. Das teilhydrierte Eutektikum durchzieht das gesamte Material und erhöht die Wasserstoffmobilität im Partikel.

Nach der nahezu vollständigen Umsetzung von Ce zu CeH<sub>2-3</sub> beginnt die reversible Bildung von MgH<sub>2</sub> nach Gleichung 4.3. Bereits vor der Bildung von MgH<sub>2</sub> und Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ist eine Bildung der katalytisch aktiven  $\alpha$ -Phase Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub> wahrscheinlich, wie von *Kalinichenka et al.* an Mg-Ni-basierten Legierungen gezeigt wurde [105]. Neben Mg<sub>2</sub>Ni bzw. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0,3</sub> zeigt auch CeH<sub>2-3</sub> eine katalytische Aktivität [244]. Es werden damit die zeitlich aufeinander folgenden reversiblen Reaktionen vorgeschlagen (siehe Abbildung 4.15-A):



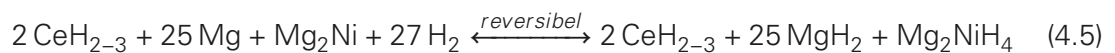
Die Bildung von Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> findet anschließend nach der Bildung des MgH<sub>2</sub> statt, da höhere chemische Potentiale nötig sind. Die Phase bildet sich innerhalb des Eutektikums neben CeH<sub>2-3</sub> und MgH<sub>2</sub> (siehe Abbildung 4.15-B). In Mg-Ni-Mm (Mm: Mischmetall aus La und Ce) wurden auch andere Mg-Ni basierte Hydridphasen nachgewiesen, die wiederum katalytische Einflüsse haben können [240].



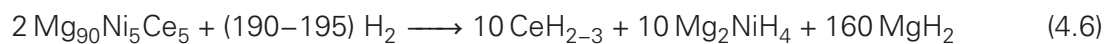


**Abbildung 4.15:** (A) Vorgeschlagene schematische Darstellung der Bildung von  $\text{MgH}_2$  innerhalb des Eutektikums und aus metallischem Magnesium. (B) Schematische Darstellung der Hydrierung des  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  im Eutektikum. Nach diesem Vorgang liegt das Material vollständig hydriert vor.

Schematisch sind diese Reaktionen in Abbildung 4.15 dargestellt. Nach der Bildung von  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  liegen alle Phasen hydriert vor. Der reversible Anteil der Hydridbildung lässt sich in der folgenden Reaktionsgleichung zusammenfassen:



Bezogen auf die Stöchiometrie der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung ergibt sich die folgende Reaktionsgleichung für die erste Wasserstoffaufnahme:



Für die Rückreaktion ist die Desorption von  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  entscheidend [167, 191]. Die Hydridphase  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  ist instabiler als  $\text{MgH}_2$  und wird deshalb zuerst desorbiert. Bei der Desorption und der partiellen Volumenänderung des Kristalls werden Spannungen auf umliegende  $\text{MgH}_2$ -reiche Bereiche aufgebaut und die Desorption damit begünstigt [247]. Dieser Punkt konnte im Verlauf der Legierungsentwicklung bestätigt werden. Mg-Ni-basierte Legierungen zeigten das beste Desorptionsverhalten [95, 104]. Bei der Dehydrierungen gegen 1 bar bei 300 bis 385 °C ist die  $\text{CeH}_{2-3}$ -Phase nicht reversibel.

#### 4.2.3 MIKROSTRUKTUR, GAS- UND WÄRMETRANSPORTEIGENSCHAFTEN DER VERBUNDWERKSTOFFE

Die  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -basierten MHV sind verglichen mit  $\text{TiMn}_2$ -MHV formstabiler und die Mischungen lassen sich durch die breite Partikelgrößenverteilung stärker verdichten (siehe Abbildung 4.16). Die erreichte minimale Porosität beträgt 7,5 Volumen-% und liegt damit deutlich unter den erreichten minimalen Porositäten der  $\text{TiMn}_2$ -MHV (16 Volumen-%). Der Querschnitt eines MHV ist in Abbildung 4.17 dargestellt. ENG ordnet sich erneut senkrecht zur Pressrichtung an und bildet ein Netzwerk, das die Wärmeleitfähigkeit radial erhöht. Die Wärmeleitfähigkeiten und Gaspermeabilitäten sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit in radialer Richtung verhält sich proportional zum Volumenanteil des ENG im MHV. Die Gaspermeabilität in diesem Materialsystem durchläuft für die Versuchsmatrix drei Größenordnungen von  $2,4 \cdot 10^{-16}$  bis  $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ . Die Gaspermeabilität im Ausgangszustand kann durch die Zyklisierung der Mg-basierten MHV noch deutlich gesenkt werden [170, 179].



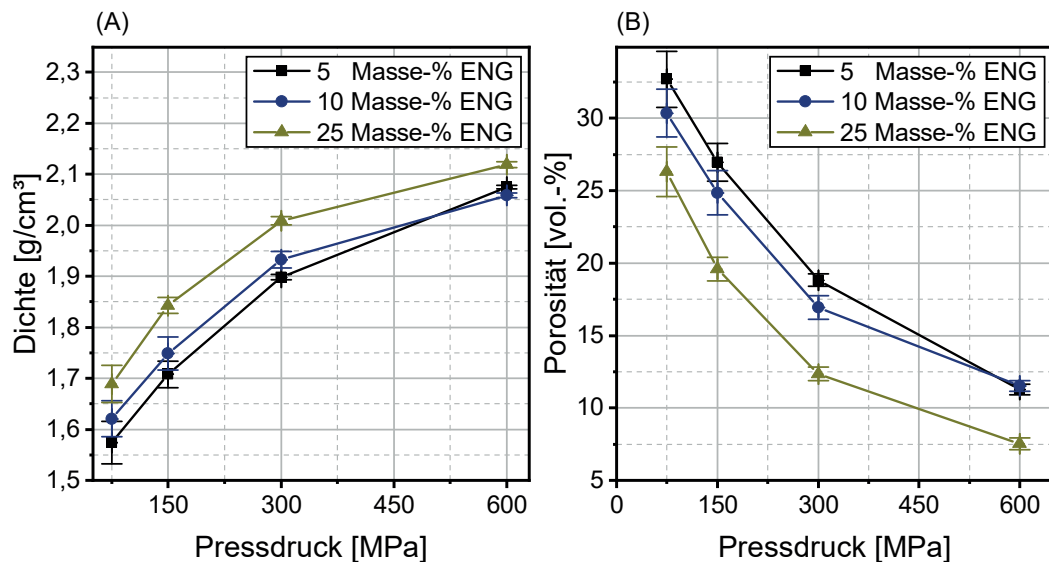


Abbildung 4.16: Dichten und Porositäten der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV vor der ersten Wasserstoffaufnahme. Um im Vergleich zu  $\text{TiMn}_2$ -basierten MHV ähnliche ENG-Volumenanteile im Verbund zu erhalten, wurde der Graphitmassenanteil verdoppelt.

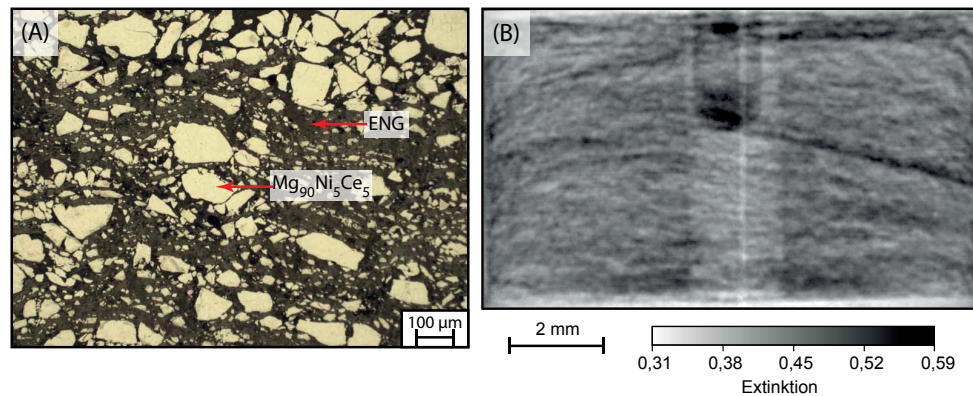


Abbildung 4.17: Querschliff (A) und Neutronen-Radiographie (B) von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV, die mit 25 Masse-% ENG und 75 MPa Pressdruck hergestellt wurden.

Die Neutronenradiographie in Abbildung 4.17-B zeigt den geringen Wirkungsquerschnitt von Magnesium. Nur Graphit und die adsorbierten Spezies schwächen den Neutronenstrahl. Im Zentrum des MHV ist in einer Bohrung ein Thermoelement untergebracht.

#### 4.2.4 WASSERSTOFFSORPTION DER VERBUNDWERKSTOFFE

Abbildung 4.19 zeigt die Wasserstoffsorption nach der Aktivierung von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV mit 10 Masse-% ENG, verpresst bei 75 bis 300 MPa und gemahlenem Pulver. Innerhalb von 7 min werden vom Pulver und dem MHV >95 % der maximalen Kapazität aufgenommen. Die MHV verlieren durch den Einsatz von 10 Masse-% ENG genau 10 % der Aufnahmekapazität. In diesem Materialsystem kommt es also nicht zu Oxidationen oder Passivierungen des Metalls durch den Einsatz von ENG oder die gewählte Herstellungsrute. Weiterhin treten unter diesen Bedingungen keine Limitierungen bezüglich Stoff- und Energietransport während der Wasserstoffabsorption auf. Die Desorption zeigt für alle MHV langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten als eine  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Pulverschüttung (Abbildung 4.19). Für die MHV sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Pressdruck. Der Pressdruck

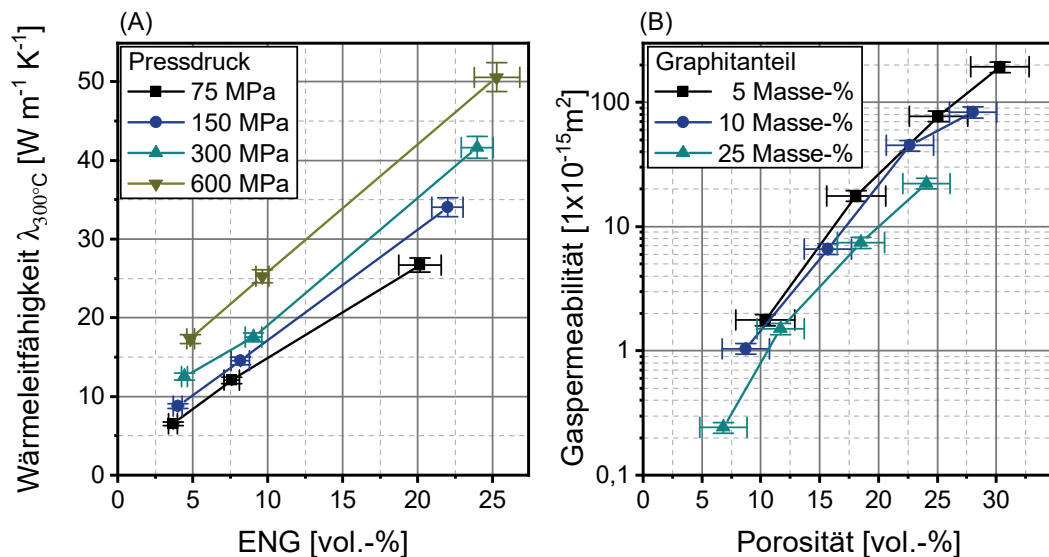


Abbildung 4.18: Wärmeleitfähigkeiten bei 300 °C und Gaspermeabilitäten der  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV gemessen in radialer Richtung.

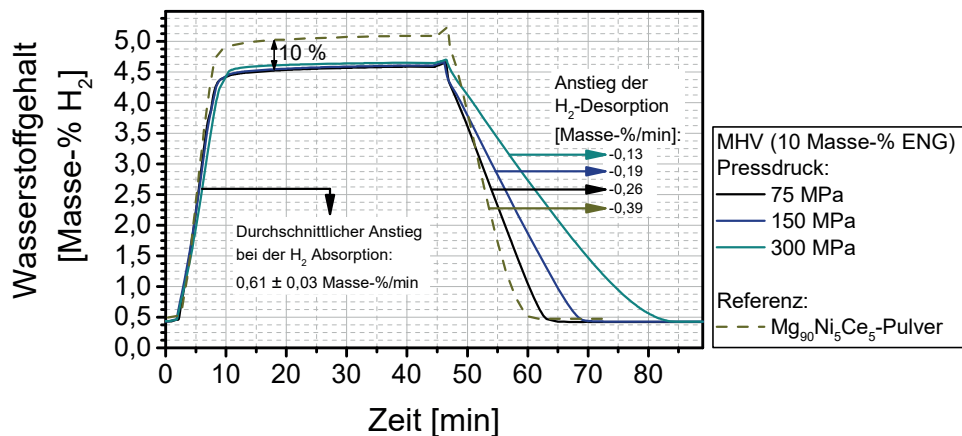


Abbildung 4.19: Vergleich der neunten Wasserstoffab- und -desorption der Zyklierung verschiedener  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV (10 Masse-% ENG, 75/150/300 MPa Pressdruck) und einem Pulver ohne Graphit (Zyklierparameter siehe Abbildung 4.13-A).

beeinflusst maßgeblich die Porosität und die Gaspermeabilität der MHV. Die Wärmeleitfähigkeit befindet sich für gleiche ENG-Volumenanteile in der gleichen Größenordnung (siehe Abbildung 4.18). Eine Wärmetransportlimitierung durch unzureichende Wärmeleitfähigkeit ist damit unwahrscheinlich. Dennoch wurde bei Mg-basierten MHV eine geringere Wärmeleitfähigkeit im hydrierten als im dehydrierten Zustand nachgewiesen [170]. Durch die geringe Gaspermeabilität der MHV im Ausgangszustand ist eine Gastransportlimitierung denkbar: Das hydrierte Material, die geringere Porosität und die aufgeraute Oberfläche der Partikel mindern die Gaspermeabilität und behindern durch einen steigenden Druckgradienten im Inneren des MHV die Wasserstoffdesorption. Der Gleichgewichtsdruck bei 300 °C der  $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{MgH}_2$  Reaktion beträgt 2 bar. Die Triebkraft von nur 1 bar wirkt sich auf die Desorption wesentlich stärker aus als auf die Wasserstoffabsorption. Für die Absorption beträgt der Druckunterschied 18 bar und erhöht so den Gastransport maßgeblich. Um den Einfluss der Gastransportlimitierungen zu minimieren, sollte ein reales Speichersystem daher bei mindestens 320 °C betrieben werden.



### 4.3 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Sowohl die  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung als auch die entwickelte  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung zeigen vielversprechende Eigenschaften für eine Nutzung in technischen Systemen. Einige wichtige Unterschiede der Materialsysteme sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der wichtigste Unterschied zwischen den Materialsystemen ist die Reaktionstemperatur. Die  $\text{TiMn}_2$ -basierte Übergangsmetalllegierung absorbiert Wasserstoff bei Raumtemperatur. Die  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung muss für einen sinnvollen Einsatz mindestens eine Reaktionstemperatur von 300 °C erhalten, um Desorptionsdrücke von mehr als 2 bar zu erreichen. Wenn mehr als 2 bar durch das Sorptionsmaterial zur Verfügung gestellt werden, ist für einfache Brennstoffzellensysteme keine weitere Kompressionsstufe erforderlich.  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  zeigt nur im Bereich des  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  eine Gasdruckhysterese.  $\text{MgH}_2$  ab- und desorbiert auf einem deckungsgleichen Plateau geringer Steigung. Dieser Punkt ist wichtig für die Anwendung, da eine große Menge Wasserstoff über einen weiten Bereich entnommen und eingespeist werden kann, ohne eine Druckänderung zu erzeugen. Die  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung zeigt einen geringen Anstieg über das Desorptionsplateau und eine hohe Gasdruckhysterese. Im Durchschnitt liegt die Mitte des Absorptionsplateaus bei einem 50 % höheren Druck als das Desorptionsplateau.

Die Reaktionsenthalpie beträgt bei  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  ein Dreifaches der Reaktionsenthalpie der  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung und ist für beide Systeme nicht vernachlässigbar. Die exotherme Umsetzung des Wasserstoffs in Brennstoffzellensystemen kann energetisch an die endotherme Wasserstoffdesorption gekoppelt werden. Die entstehende Wärmesenke könnte sich positiv auf die Auslegung des Kühlkreislaufs auswirken und die abzuführende Wärmemenge des Systems verringern. Die hohe Reaktionstemperatur des  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  zeigt die hohe Stabilität des Materials. Hydriertes  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  ist im Vergleich zu dem Hydrid der  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck stabil. Dieser Punkt kann ein enormer Vorteil für eine technische Anwendung sein, da die Sicherheit des Systems stark erhöht wird. Bei einer Leckage am Wasserstoffspeichersystem bei 25 °C kommt es lediglich zu einem Austritt des in der Gasphase enthaltenen Wasserstoffs. Unterhalb der Reaktionstemperatur würde die stabile Hydridphase nicht desorbieren. Bei einer Speichertemperatur von 300 °C würde es wie beim  $\text{TiMn}_2$ -basierten Material zu einer langsamen Abgabe der gesamten Wasserstoffmenge kommen. Bei einem schlagartigen Austritt von Wasserstoff kommt es durch die endotherme Desorption zu einer schnellen Unterkühlung des Materials und zu einer Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Ein weiterer Vorteil des  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  ist die hohe volumetrische und gravimetrische Speicherdichte. Dem steht jedoch gegenüber, dass ein Tanksystem aktiv temperiert werden müsste und die technische Lösung die gravimetrische Speicherdichte des Systems verringert. Legierungen, die bereits bei Raumtemperatur reagieren, können auch in Tanksystemen genutzt werden, die Luft als Wärmetauschmedium nutzen. Die notwendigen Einbauten würden die gravimetrische Dichte des Systems nur leicht verringern.

Die Verbundwerkstoffe und Pulver beider Materialsysteme zeigen eine sehr gute Aktivierbarkeit. Bereits nach ca. 5 h der jeweiligen Aktivierungsprozedur werden mindestens 90 % der Kapazität erreicht. Die Aktivierbarkeit der MHV lässt sich durch die Wahl drastischer Prozessparameter (z.B. Erhöhung des Gasdrucks oder Steigerung der Temperatur) noch erhöhen. Für die Verbundwerkstoffe ergeben sich im  $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystem sehr hohe Desorptionsgeschwindigkeiten von  $-0,75$  Masse-%  $\text{H}_2$ /min. Das hydrierte  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  erreicht etwa die halbe Desorptionsgeschwindigkeit. Bei  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -basierten MHV wurde bei erhöhtem Pressdruck jedoch eine Limitierung der Desorptionskinetik um bis zu 66 % festgestellt. Diese kann auf eine nicht ausreichende Gaspermeabilität zurückgeführt werden.

Beide Materialsysteme zeigen für den praktischen Einsatz vielversprechende Eigenschaften. Welches Material zum Einsatz kommt, wird zum einen von Randbedingungen der Anwendung bestimmt (z.B. benötigte Druckniveaus, thermische Einkopplung, Speicherdichten etc.) und zum anderen von den Anschaffungskosten, den Betriebskosten und den Wartungskosten des Speichersystems abhängen.

**Tabelle 4.1:** Eigenschaftsvergleich der TiMn<sub>2</sub>-basierten Legierung und der Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung und deren MHV

	TiMn <sub>2</sub> -BASIERTE LEGIERUNG	Mg <sub>90</sub> Ni <sub>5</sub> Ce <sub>5</sub> - LEGIERUNG
min. Desorptionstemperatur	−5 °C (268,15 K)	300 °C (573,15 K)
min. Desorptionsdruck <sup>1</sup>	2,3 bar	1,9 bar
Gasdruckhysterese $p_{\text{abs}}/p_{\text{des}}$	1,3 – 1,8	≈ 1
Desorptionsenthalpie <sup>2</sup>	26,9 kJ mol <sup>−1</sup>	75,7 kJ mol <sup>−1</sup>
Dichte im metallischen Zustand	6,1 g cm <sup>−3</sup>	2,4 g cm <sup>−3</sup>
Volumenausdehnung des Kristallgitters <sup>3</sup>	21,8 % [77]	bis zu 30,2 % [162]
Gravimetrische H <sub>2</sub> -Speicherdichte	1,8 Masse-% H <sub>2</sub>	5,2 Masse-% H <sub>2</sub>
Volumetrische H <sub>2</sub> -Speicherdichte	86 g H <sub>2</sub> l <sup>−1</sup>	96 g H <sub>2</sub> l <sup>−1</sup>
Graphitanteil im MHV	8,9 Volumen-%	8,2 Volumen-%
Graphitanteil im MHV	5 Masse-%	10 Masse-%
Pressdruck	75 MPa	150 MPa
Porosität der MHV	25,9 Volumen-%	22,6 Volumen-%
Wärmeleitfähigkeit der MHV	14,4 W m <sup>−1</sup> K <sup>−1</sup>	14,5 W m <sup>−1</sup> K <sup>−1</sup>
Gaspermeabilität der MHV	5 · 10 <sup>−15</sup> m <sup>2</sup>	44 · 10 <sup>−15</sup> m <sup>2</sup>
Aktivierbarkeit der MHV <sup>4</sup>	4,9 h	3,8 h
Desorptionsgeschwindigkeit der MHV <sup>5</sup>	−0,75 Masse-% H <sub>2</sub> min <sup>−1</sup>	−0,39 Masse-% H <sub>2</sub> min <sup>−1</sup>

<sup>1</sup> Desorptionsdruck für die minimale Desorptionstemperatur.

<sup>2</sup> Angenommen wird für die TiMn<sub>2</sub>-basierte Legierung ein Durchschnittswert für schmelzgeschleudertes Material und gemahlenes Material. Für Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub> wird eine durchschnittliche Zusammensetzung des Materials von 82 % MgH<sub>2</sub>, 9 % Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> und 9 % CeH<sub>2-3</sub> angenommen. Das irreversible CeH<sub>2-3</sub> wird bei der Berechnung vernachlässigt.

<sup>3</sup> Vergleich der Hydridphase mit der metallischen Phase. Die Volumenausdehnung ist abhängig von der gebildeten Phase.

<sup>4</sup> Durchschnittliche Zeit bis zum Erreichen von 90 % der Kapazität.

<sup>5</sup> In dieser Arbeit maximal gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bei technisch sinnvollen Parametern, nicht intrinsische Kinetik.

# 5 VOLUMENÄNDERUNGSVERHALTEN VON METALLHYDRID- VERBUNDWERKSTOFFEN WÄHREND DER WASSERSTOFFSORPTION

Die stoffspezifische Volumenausdehnung des Kristallgitters bei der Wasserstoffabsorption und der Bildung der Hydridphase wirkt sich auf Granulate, Pulverschüttungen und Verbundwerkstoffe unterschiedlich aus. Die Beeinflussungen der Materialien werden in diesem Kapitel diskutiert.

## 5.1 TiMn<sub>2</sub>-BASIERTES MATERIALSYSTEM

Das Verhalten der TiMn<sub>2</sub>-basierten Legierung wird für die folgenden Randbedingungen untersucht (Vergleich Abbildung 5.1):

### 1. Axial und radial freie Expansion:

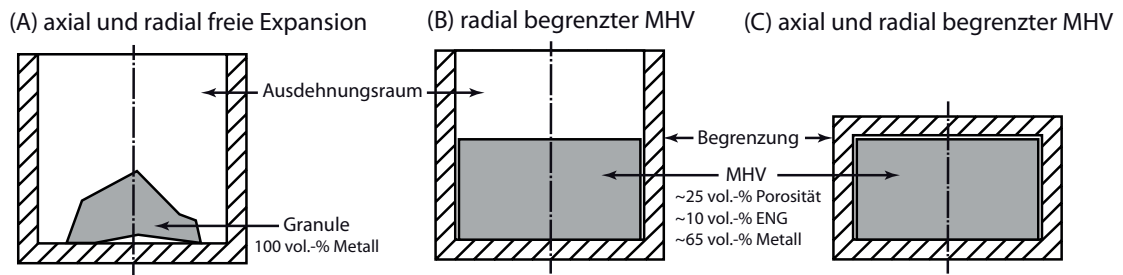
Das Dekrepiationsverhalten einer Granule wird innerhalb eines zylindrischen Druckbehälters im spannungslosen Zustand untersucht. Es steht Ausdehnungsraum in axialer und radialer Richtung zur Verfügung. Für die Bewertung und Diskussion werden Neutronenradiographien und Neutronentomographien genutzt.

### 2. Axial freie Expansion bei radialer Beschränkung der Ausdehnung:

Verbundwerkstoffe werden in zylindrischen Behältern stets mit radialem Wandkontakt eingesetzt, um die Reaktionswärme in Richtung der Behälterwand (radiale Richtung) zu leiten. Die Legierung dehnt sich in die Porosität des MHV aus und der MHV kann sich in axialer Richtung des Behälters frei ausdehnen. Die Behälterwand begrenzt die Ausdehnung in radialer Richtung. Dieser realitätsnahe Fall wird ebenfalls mit Hilfe von Neutronenradiographien bewertet.

### 3. Axial und radial beschränkte Expansion:

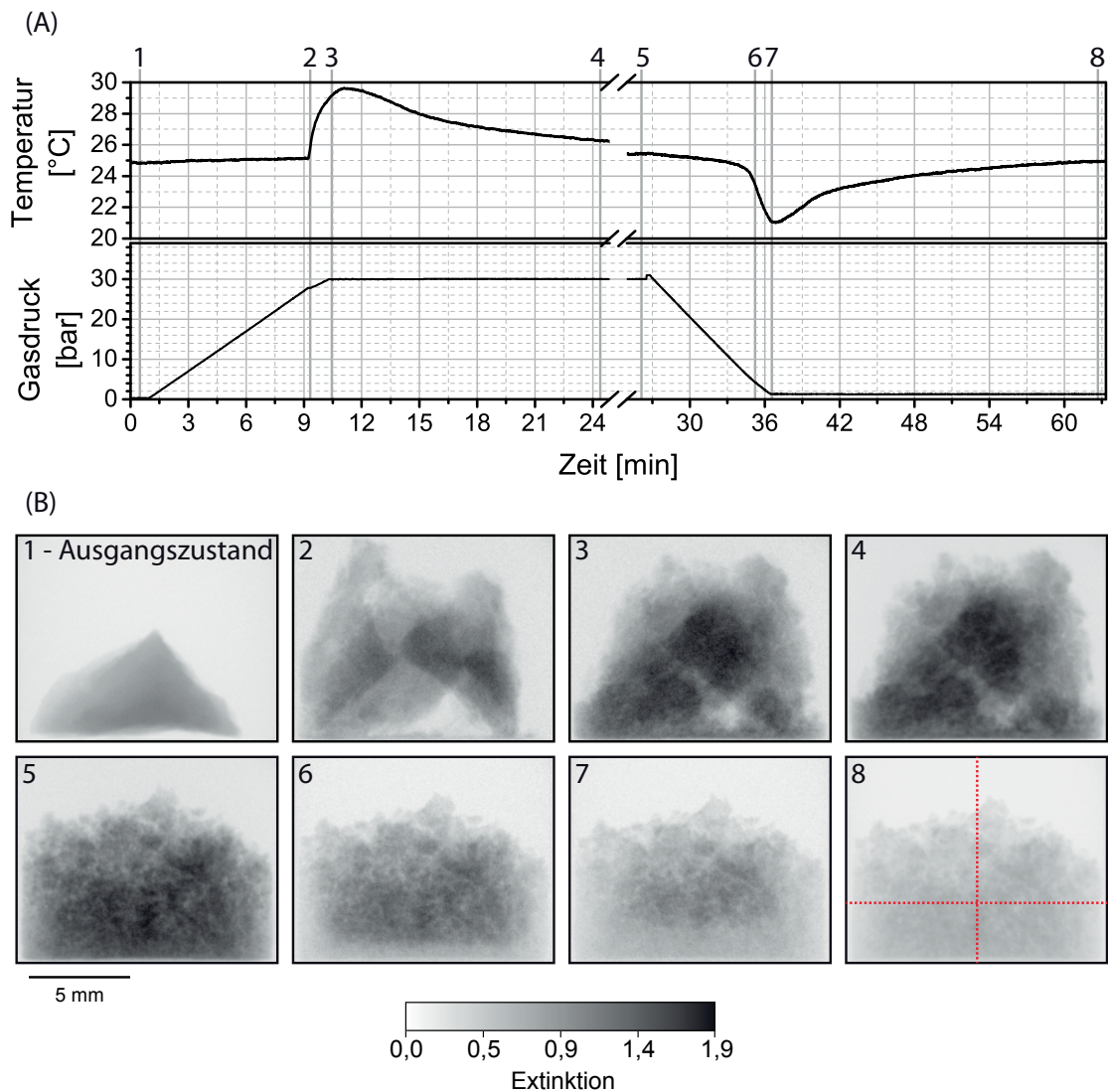
Außerdem wird die mechanische Spannungsentwicklung einzelner MHV bei axial und radial räumlicher Beschränkung dargestellt. Die MHV haben eine Porosität, die die Volumenausdehnung des Kristallgitters kompensieren kann. Die entstehenden Kräfte werden detektiert und für die Bewertung dieser Methode genutzt.



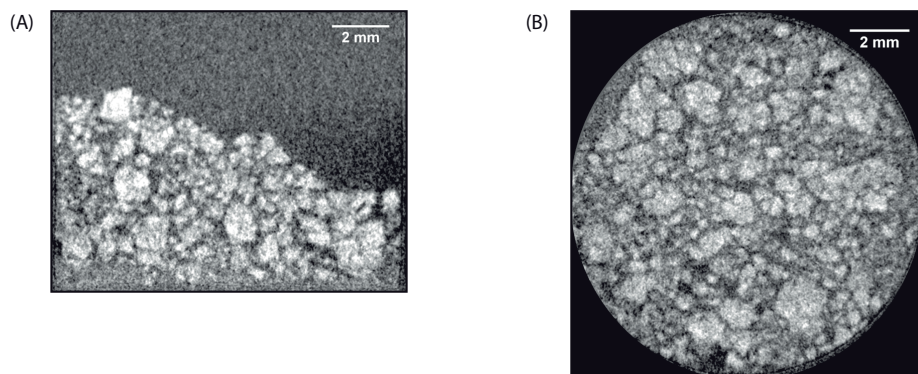
**Abbildung 5.1:** Das Ausdehnungsverhalten des Granulats und der MHV wird mit drei getrennt untersuchten Randbedingungen diskutiert. Randbedingung (A) kennzeichnet die freie Ausdehnung ohne radial und axiale Beschränkung. Randbedingung (B) zeigt die Ausdehnung des MHV bei radialer Begrenzung und axialer freier Expansion. Randbedingung (C) kennzeichnet die Spannungsentwicklung bei radialer und axialer Beschränkung und einer erzwungenen Ausdehnung in die Porosität des MHV.

### 5.1.1 DEKREPITATION BEI ALLSEITS FREIER EXPANSION

Eine einfache Methode zur Füllung eines Metallhydridspeichers ist der Einsatz eines hydrierbaren Granulats einer spröden Übergangsmetalllegierung. Als Beispiel ist das Volumenausdehnungsverhalten einer  $\text{TiMn}_2$ -basierten Granule in Abbildung 5.2 dargestellt. Eine einzelne Granule wurde im Zentrum des Behälters platziert und anschließend mit Wasserstoff beaufschlagt. Noch bevor der Zieldruck von 30 bar erreicht wurde, startete die Hydrierung des Materials schlagartig. Die exotherme Absorption erzeugt eine deutliche Temperaturerhöhung. Die Bildung des Metallhydrids und die Volumenausdehnung erzeugen hohe Spannungen innerhalb der Granule, sodass sie aufbricht. Eine Abschätzung der Größenordnung (GPa) ist in Unterabschnitt 2.1.3 enthalten. Die Bruchflächen sind frei von Oxiden und erleichtern die Fortsetzung der Reaktion. Außerdem kommt es zu einer Vergrößerung der Oberfläche, was den Stofftransport begünstigt. Dieser Prozess setzt sich fort, bis die gesamte Granule hydriert und dekrepitiert ist. Das Resultat eines einzigen Hydrierungszyklus ist damit ein Pulverhaufwerk. Im Ausgangszustand, im hydrierten Zustand und im dehydrierten Zustand wurden Tomographien des Behälters durchgeführt. Die Rotation des Behälters erzeugte eine leichte Bewegung des Pulverhaufwerks, sodass Radiographie 4 und 5 nicht identisch sind. Die endotherme Desorption beginnt bei Unterschreitung des Desorptionsgleichgewichtsdrucks bei Raumtemperatur (<8 bar, siehe Abbildung 4.1) und bewirkt durch die Endothermie ein Sinken der Temperatur. In den Radiographien der Wasserstoffdesorption (Radiographie 5 bis 8 in Abbildung 5.2-B) sind deutliche Gradienten der Extinktion in Richtung der Behälterwand sichtbar. Diese Dehydrierungsfront visualisiert das Temperaturprofil innerhalb des Pulverhaufwerks. Nahe der Behälterwand wird Wärme in das Haufwerk geleitet und damit eine Desorption ermöglicht. Die schlechte Wärmeleitung des Haufwerks erzeugt eine Unterkühlung des Zentrums. Entsprechend der KDI wird bei geringerer Temperatur die Desorption gehemmt. Die Dehydrierungsfront zeigt in Übereinstimmung mit der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit aus Unterabschnitt 4.1.3 die Grenzen des Einsatzes von losen Pulverbetten. Anhand der Neutronentomographie (Rekonstruktion ist in Abbildung 5.3 enthalten) lassen sich Partikelgrößen von 0,1 bis 1,5 mm nach der ersten Wasserstoffabsorption und Wasserstoffdesorption bestimmen. Das Auflösungsvermögen der Neutronentomographie gelangt hier an seine Grenzen. Kleinere Partikelfractionen sind durchaus möglich, werden jedoch nicht abgebildet.



**Abbildung 5.2:** Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der Hydrierung einer  $\text{TiMn}_2$ -basierten Granule. Der Zustand nach der ersten Wasserstoffab- und -desorption wurde abschließend tomographiert. Zwei rekonstruierte Schnitte sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Schnittebenen sind in Teilabbildung B-8 mit Markierungen gekennzeichnet. **Video 1** auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.



**Abbildung 5.3:** Rekonstruierter Schnitt durch das aus der Granule entstandene Haufwerk im dehydrierten Zustand nach der ersten Wasserstoffabsorption. Die Schnittebenen sind in Abbildung 5.2-B-8 mit Markierungen gekennzeichnet.



### 5.1.2 AUSDEHNUNG BEI RADIALER BEGRENZUNG

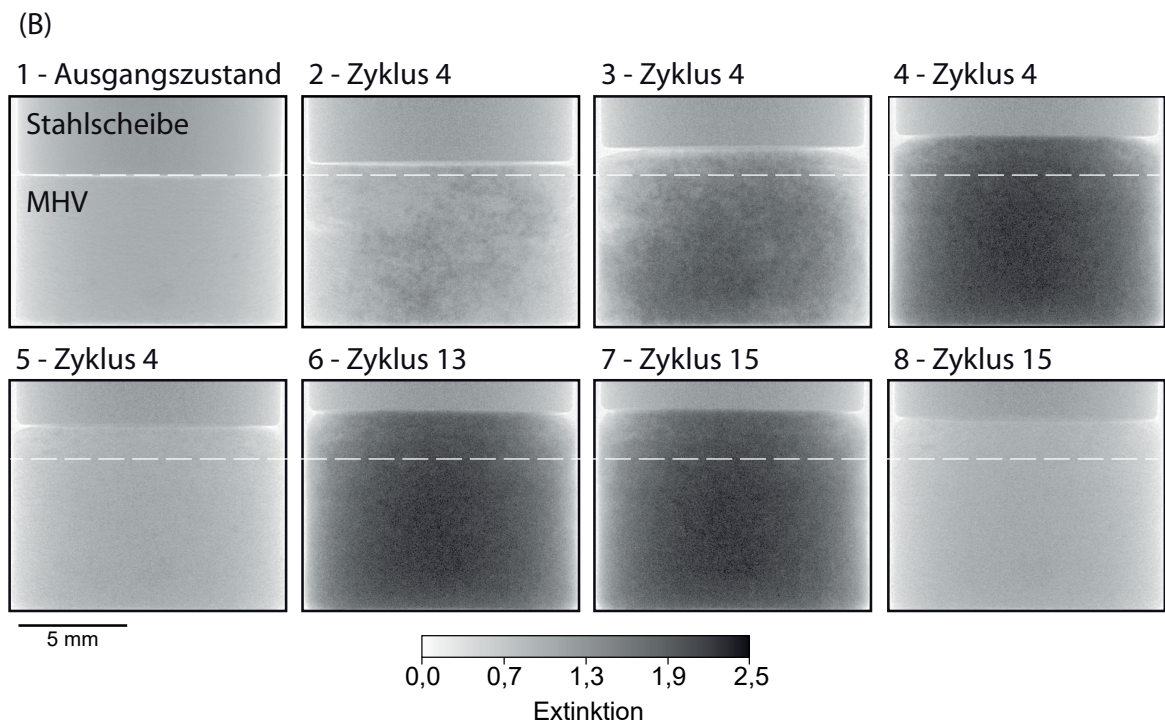
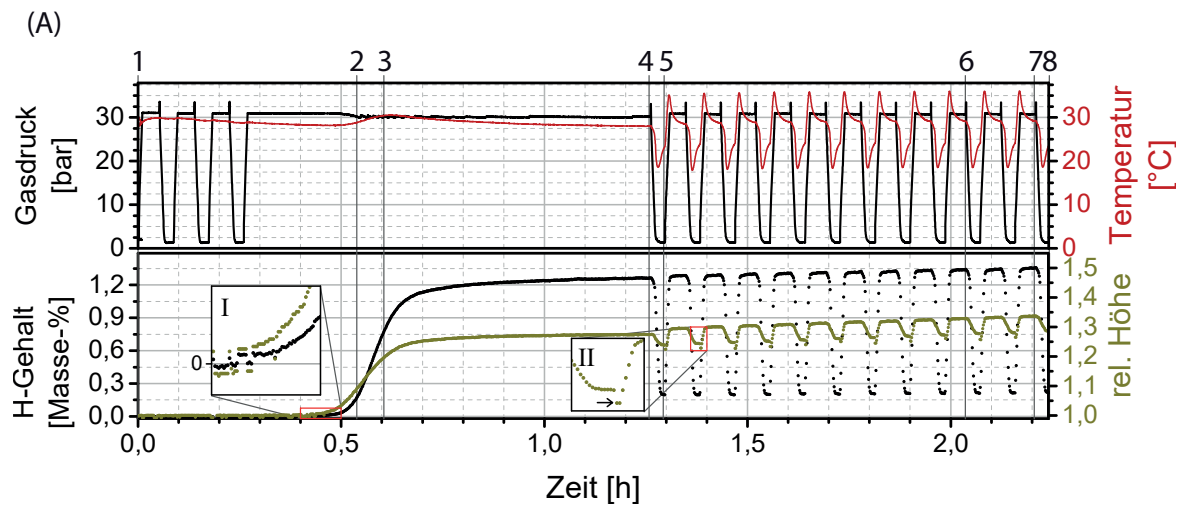
Abbildung 5.4 und Abbildung 5.6 zeigen Neutronenradiographien der Wasserstoffaufnahme von P2-MHV und F-MHV. Beide MHV wurden mit 5 Masse-% ENG und 75 MPa Pressdruck hergestellt. Die Behälterwand bildet für die zylindrischen MHV eine radiale Begrenzung. In axialer Richtung sind die MHV mit einem Edelstahlfüllstück und einer Druckfeder gegen ein Verrutschen der Probe während des Transports und der Installation gesichert. Die auf den Pressling wirkende Kraft beträgt im Ausgangszustand  $\approx 2,7$  N. Das entspricht einer Druckspannung von 0,024 MPa. Durch die Volumenausdehnung der MHV wirken weitere 0,9 N (0,008 MPa) auf die Probe. Beide MHV wurden vor der dargestellten Zyklisierung thermisch beansprucht (auf ca. 75 °C aufgeheizt und abgekühlt), um eine Wasserstoffaufnahme zu erleichtern.

#### P2-MHV

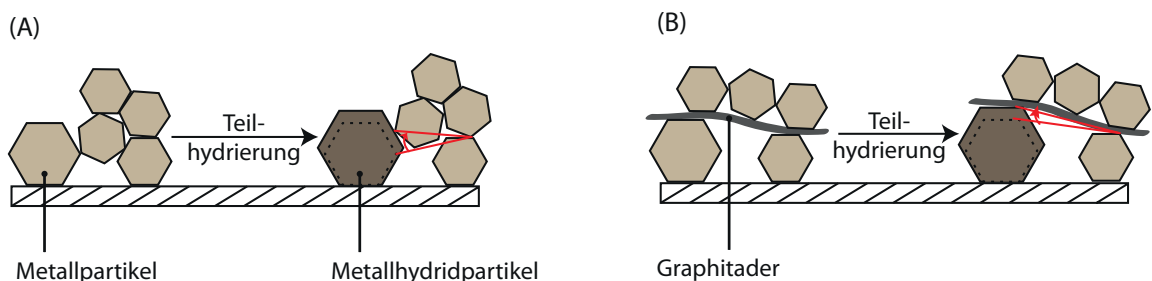
Der P2-MHV in Abbildung 5.4 (Ausgangszustand in B-1) zeigt während der ersten drei Wasserstoffeinleitungen keinerlei Reaktion. Hydrierungen in der Magnetschwebewaage der P2-MHV, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, zeigen immer eine starke Wasserstoffaufnahme während des ersten Zyklus. Das Material im Behälter wurde möglicherweise kontaminiert und damit deaktiviert. Ursachen könnten Verunreinigungen an der Oberfläche des AlMg<sub>3</sub> Behälters oder an den installierten Rohrleitungen sein. Adsorbiertes Wasser könnte außerdem aus der Luftfeuchtigkeit stammen. Weiterhin wurden Alkohole für die Reinigung der Behälter benutzt. Der vierte Zyklus zeigt den Versuch, durch eine intensive Beaufschlagung mit Wasserstoff für 60 min die Hydrierung auszulösen. Nach 15 min (bei  $t = 0,5$  h) startet die Hydrierung des P2-MHV. Ausschnitt I in Abbildung 5.4-A zeigt die Auswertung der ersten Radiogramme während der Wasserstoffaufnahme. Direkt mit der Wasserstoffaufnahme beginnt die Volumenausdehnung in axialer Richtung (Radiographie 2 und 3). Einzelne hydrierte Bereiche breiten sich schnell aus und führen zu einer Hydrierung von 80 % des MHV innerhalb von 12 min. Bis zum Abschluss des vierten Zyklus werden 90 % absorbiert (Radiographie 4). Die Aktivierung der einzelnen Partikel wird im Wesentlichen durch die Dissoziationsgeschwindigkeit und den Durchtritt des Wasserstoffs durch die Oxidhaut bestimmt, wenn die Diffusion im Festkörper nicht limitierend wirkt. Mögliche Mechanismen wurden bereits in Abschnitt 4.1.3 vorgestellt.

Die Volumenausdehnung des MHV lässt sich in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil unterscheiden. Das Kristallgitter dehnt sich bei der Bildung der Hydridphase um 22 Volumen-% aus (siehe Abbildung 2.4). Durch ein Verkeilen und Verkanten von Partikeln und einer anschließenden Expansion einzelner Partikel ist eine Hebelwirkung und erhöhte Expansion des MHV möglich. Radial ausgerichtete Graphitadern können diesen Effekt verstärken. Abbildung 5.5 zeigt eine schematische Darstellung dieser Effekte. Bereits während der ersten Wasserstoffaufnahme in Zyklus vier wird eine axiale Volumenausdehnung von 28 Volumen-% erzeugt. Durch die Wasserstoffdesorption verringert sich das Volumen lediglich um 5 Volumen-%. Die Struktur des MHV wird während der Absorption gedehnt. ENG-Adern werden gezogen und es kommt zu Reibung zwischen den hydrierten Partikeln. Die internen Strukturänderungen, die Reibung zwischen den Partikeln und zusätzlich die Reibung des MHV mit der umgebenden Behälterwand in radialer Richtung verhindern die Kontraktion des MHV. Der irreversible Anteil beträgt bereits nach der ersten Wasserstoffaufnahme 23 Volumen-%. In den folgenden Zyklen wurde eine dynamische Wasserstoffsorption mit Zykluszeiten von 5 min (3 min Absorptionszeit, 2 min Desorptionszeit) durchgeführt. Der irreversible Anteil der Volumenexpansion steigt aufgrund der Reibung mit der Behälterwand in den folgenden Zyklen um 3 Volumen-% weiter an. Zwischen den De- und Absorptionsseg-





**Abbildung 5.4:** Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der zyklischen Hydrierung eines P2-MHV. Die Markierungen in den Radiographien kennzeichnen die Ausgangshöhe des MHV. Auf dem MHV ist eine Stahlscheibe angeordnet. **Video 2** auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.



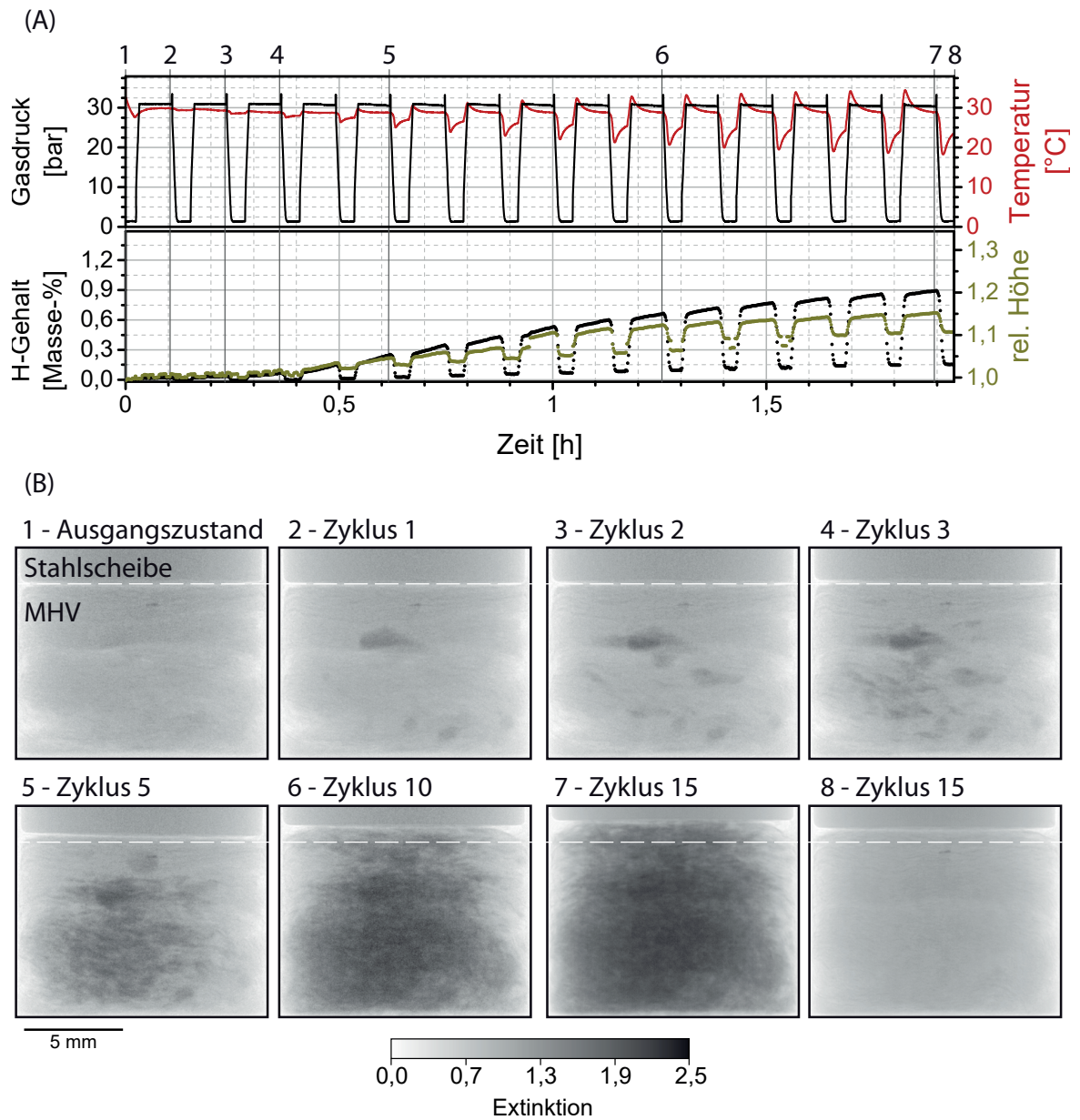
**Abbildung 5.5:** Mögliche Hebelwirkung bei der Expansion einzelner hydrierender Metallpartikel, die im Kontakt mit weiteren Partikeln (A) oder in Kontakt mit einer Graphitader (B) stehen. Die Expansion der Partikelanordnung in A und B ist größer als die reine Expansion des hydrierenden Partikels.

menten der einzelnen Zyklen, ist eine kurze Verringerung der Probenhöhe messbar (siehe Detail II in Abbildung 5.4-A). Die für die sehr dynamische Hydrierung notwendigen Gasflüsse erfordern schnelle Druckänderungen im Reaktor. Bei der Beladung wird der MHV durch den Druckstoß zusammengedrückt und bei der folgenden Hydrierung wieder expandiert.

## **F-MHV**

In Abbildung 5.6-B1 ist der Ausgangszustand dargestellt. Die F-MHV zeigen ein anderes Aktivierungs- und Volumenausdehnungsverhalten als P-MHV. Die Radiographien in Abbildung 5.6-B-2 bis 7 zeigen jeweils hydrierte Zustände der Zyklen 1, 2, 3, 5, 10 und 15. Im Gegensatz zum beschriebenen P2-MHV steigt der Wasserstoffgehalt langsam von Zyklus zu Zyklus. In den Radiographien lassen sich einzelne hydrierte Bereiche erkennen, die sich ausbreiten und über Stunden den MHV aktivieren. Nach 15 Zyklen wurde eine Kapazität von 62 % mit steigender Tendenz erreicht. Die oberflächlich vorhandenen und wesentlich dickeren Oxidhäute (siehe Abbildung 4.7) stellen eine zu überwindende Barriere dar. Verglichen mit dem P2-MHV scheint der Dekrepitationseinfluss auf die Aktivierung gering zu sein. Trotz startender Hydrierung liegt keine große Steigerung der Aktivierungsgeschwindigkeit vor. Die Plättchen brechen und erzeugen geringere Oberflächenvergrößerungen als sphärische Partikel. Die Durchdringung der Oxidhaut scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Aktivierung der Flakes zu sein.

Nach 15 Zyklen zeigte der F-MHV eine maximalen Wasserstoffaufnahme von 0,9 Masse-%  $H_2$  und eine Volumenausdehnung von nur 16,5 %. Im dehydrierten Zustand betrug die Volumenausdehnung 11 % und damit wesentlich weniger als der P2-MHV (34 %). Ein Grund für die geringe Volumenausdehnung wird der geringere Hydriergrad und damit der Anteil der ausgedehnten festen Phase sein. Die radial orientierten Flakes im MHV (siehe Abbildung 4.4-C und -E) erhalten in radialer Richtung außerdem kaum Ausdehnungsraum. Die initial vorhandenen Spalte zwischen dem MHV und der Behälterwand werden in den ersten Zyklen schnell geschlossen. Die Volumenausdehnung der Flakes in radialer Richtung erzeugt ein Verkanten der großen Partikel mit der Behälterwand und behindert damit die axial freie Expansion. Eine Kraftentwicklung in radialer Richtung bei axial freier Expansion ist möglich und sollte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.



**Abbildung 5.6:** Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der zyklischen Hydrierung eines F-MHV. Die Markierungen in den Radiographien kennzeichnen die Ausgangshöhe des MHV. **Video 3** auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.

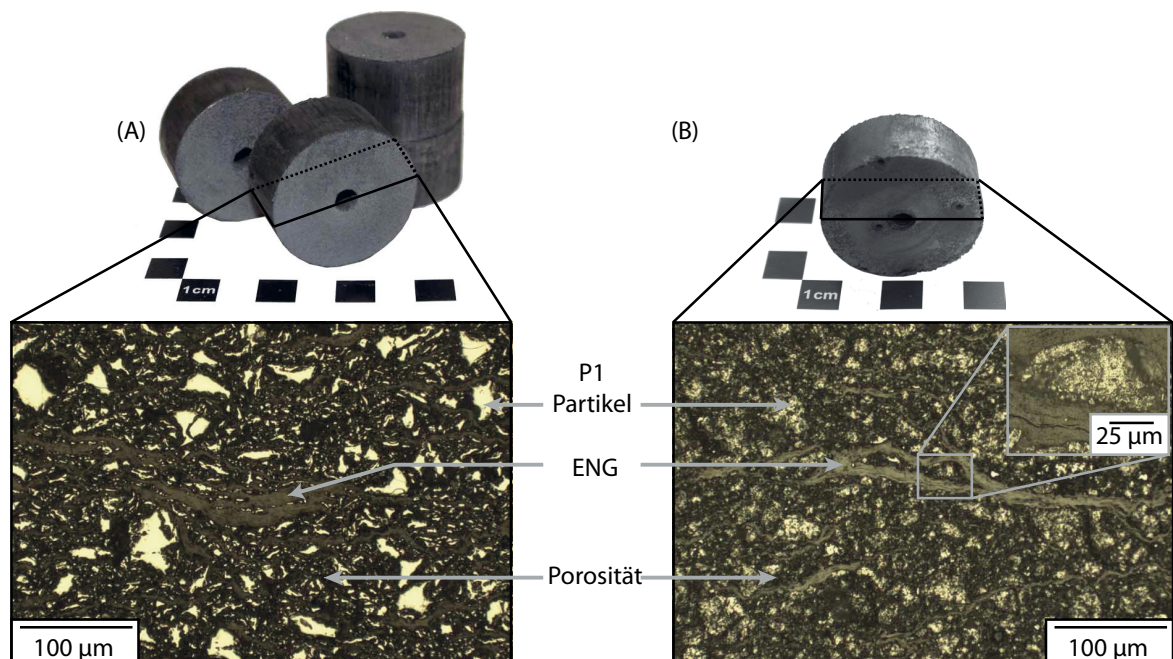
### 5.1.3 SPANNUNGSENTWICKLUNG BEI AXIAL UND RADIAL EINGESCHRÄNKTER AUSDEHNUNG

Bei der Hydrierung eines MHV mit eingeschränkter axialer und radialer Volumenausdehnung wird die Ausdehnung des Kristallgitters in die Porosität des Verbundwerkstoffs eingeleitet. Es kommt zu einer messbaren Rückstellkraft. Der Versuchsaufbau wurde in Abschnitt 3.5 beschrieben. Presslinge der P1-MHV, P2-MHV und der F-MHV wurden für diese Untersuchungen mit gleichem Graphitanteil (5 Masse-%) und gleicher Porosität (25 Volumen-%) hergestellt. Da die axiale Spannung mit der Höhe der Proben steigt (siehe Unterabschnitt 3.5.2 und [93]) und vom Aspektverhältnis ( $h/d$ ) des MHV abhängt, wurden die Abmessungen der MHV im Rahmen der Möglichkeiten konstant gehalten (siehe Tabelle A.2). Die unter Inertgas hergestellten P1-MHV sind beispielhaft als Photographie in Abbildung 5.7 für den Ausgangszustand (A) und den Zustand nach der Zyklisierung (B) dargestellt. Für ein besseres Verständnis der Vorgänge im MHV sind für beide Zustände lichtmikroskopische Aufnahmen mit Phasenkennzeichnung dargestellt. Graphit ist radial orientiert und bildet Adern, die den MHV durchziehen. Die Metallpartikel zeigen im Ausgangszustand eine breite Partikelgrößenverteilung. Nach der Zyklisierung (B) sind die groben Partikel dekrepitiert. Es besteht direkter Kontakt zwischen den Metallpartikeln und den Graphitadern.

Abbildung 5.8 zeigt die berechneten Spannungen der P1/P2/F-MHV für den ersten Zyklus mit signifikanter Wasserstoffabsorption und den zwanzigsten Zyklus.

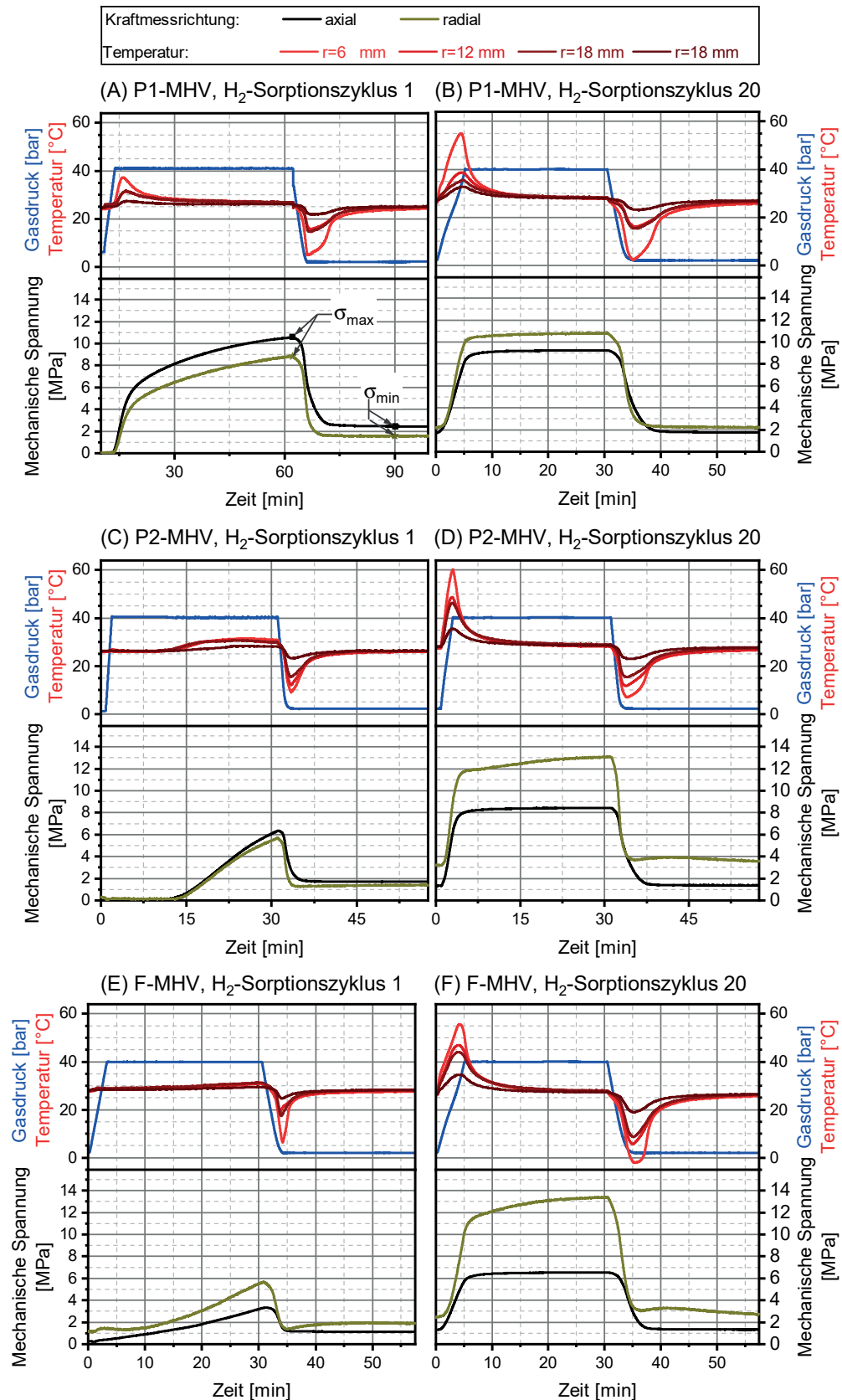
#### P1-MHV

Der P1-MHV (Ausgangszustand in Abbildung 5.7-A) produzierte bereits kurz nach der ersten Wasserstoffeinleitung eine starke Spannungsentwicklung und eine Temperaturerhöhung (siehe Abbildung 5.8-A). Produziert wird die Spannung durch die Volumenausdehnung des Kristallgitters während der exothermen Bildung der Hydridphase. Die Oberflächen sind nach



**Abbildung 5.7:** P1-MHV (5 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck) nach der Herstellung (A) und nach der Zyklisierung (B) mit minimaler Volumenausdehnung über 43 Zyklen, nach [92]. Zusätzlich dargestellt ist der Querschliff der MHV.





**Abbildung 5.8:** Spannungsentwicklung in radialer und axialer Richtung, Gasdruck und Temperatur für den ersten Sorptionszyklus (A, C, E) und den zwanzigsten Sorptionszyklus (B, D, F) der MHV. Teilabbildung A und B zeigen Ergebnisse der P1-MHV, C und D der P2-MHV und E und F der F-MHV mit 5 Masse-% ENG und  $28,4 \pm 0,9$  Volumen-% Porosität, einer Höhe von  $14 \pm 1$  mm und einem Durchmesser von 39 mm.

der Herstellung der MHV weitgehend frei von Oxiden und Wasserstoff kann ungehindert an der Oberfläche dissoziieren und in das Kristallgitter diffundieren. Die Thermoelemente innerhalb des MHV befinden sich an unterschiedlichen Radien und messen Wärmequellen und -senken. Die exotherme Hydrierung produzierte eine signifikante Temperaturerhöhung. Die entstehende Wärme wird über die Behälterwand abgeführt. Die steigenden mechanischen Spannungen während des ersten Absorptionszyklus weisen auf den steigenden Anteil der hydrierten Metallpartikel im MHV hin. Am Ende der Absorption werden 10,5 MPa in axialer Richtung und 8,8 MPa in radialer Richtung maximal gemessen. Die Maxima  $\sigma_{\max}$  sind im Diagramm markiert.

Das langsam hydrierte Material desorbiert Wasserstoff mit hoher Kinetik und produziert eine stärkere Temperaturänderung als bei der Absorption, da in kürzerer Zeit größere Stoffmengen an Wasserstoff freigesetzt werden. Die Spannung fällt auf minimal 2 MPa und ist nicht vollständig reversibel. Das Minimum ist mit  $\sigma_{\min}$  im Diagramm gekennzeichnet. Im Vergleich mit den KDI (25 °C in Abbildung 4.1) zeigt sich, dass bei einer Desorption gegen 2 bar  $H_2$  etwa 0,2 Masse-%  $H_2$  im Kristallgitter verbleiben. Das Gitter ist damit leicht gedehnt. Nach Abbildung 2.4 beträgt die Dehnung 1,9 Volumen-%, was eine Ursache des irreversiblen Spannungsanteils ist.

Die Maxima und Minima der mechanischen Spannungen der ersten fünf Zyklen sind zusätzlich in Abbildung 5.9 dargestellt. Im zweiten Zyklus erhöhen sich die axialen und radialen Spannungen durch einen steigenden Anteil der hydrierbaren Metallpartikelfraktion. Von Zyklus drei bis fünf erhöht sich die radiale Spannung leicht und zeitgleich sinkt die axiale Spannung um den gleichen Betrag. Es kommt zu einer Homogenisierung des unter Spannung stehenden MHV. Mit der Wasserstoffsorption beginnt die Dekrepitation der Partikel (Abbildung 5.7-B). Einzelne Partikel und/oder Partikelfraktionen könnten dem Spannungsfeld folgend in Bereiche geringerer Spannung gepresst werden. Diese Bereiche bestehen initial aus einer erhöhten Porosität und/oder erhöhtem ENG-Volumenanteil. Die spannungsinduzierte Partikelmigration ist in Abbildung 5.10 schematisch dargestellt.

Die gemessene Kraft ist ein integrales Signal über das Volumen des MHV. Die Homogenisierung des unter Spannung stehenden MHV hat zur Folge, dass bei der Desorption durch das Verkleben der Partikel auch ein irreversibler Spannungsanteil entsteht. Für eine bessere Vergleichbarkeit<sup>18</sup> der Kraftmessexperimente wird die Differenz zwischen der maximalen Spannung einer Raumrichtung und der minimalen Spannung einer Raumrichtung als Spannungsänderung  $\Delta\sigma$  eingeführt und in Abbildung 5.11 dargestellt. Diese Größe entspricht der Spannung, die durch den reversiblen Anteil des Wasserstoffgehalts produziert wird. Nach der Spannungserhöhung in den ersten Zyklen folgt ein degressiver Verlauf der Spannungsänderung des P1-MHV ab Zyklus 3. Nicht dargestellt sind die Zyklen 6 bis 11. In diesen Zyklen wurde die Reaktionstemperatur variiert. Die Degresssion der Spannung in axialer Richtung setzt sich anschließend weniger stark fort. Ab Zyklus 18 erfolgt keine weitere Änderung der radialen Spannung.

Die Ergebnisse der Temperaturvariation sind in Tabelle 5.1 enthalten. Bei einer Temperaturerhöhung um 10 K sinken die Spannungen um 4 % und bei einer Temperaturerhöhung um 25 K um 14 %. Mit steigender Temperatur sinkt auch die Wasserstoffkonzentration der Hydridphase und die Volumenausdehnung (siehe Unterabschnitt 2.1.1). Dadurch sinken die

<sup>18</sup>Die entwickelte Messmethode zur Messung von Kräften nutzt kommerzielle Kraftmesssensoren, die einem leichten Kriechen unterliegen. Durch den geringen Bauraum innerhalb des Behälters, mussten sehr kleine Sensoren benutzt werden, die einem höheren Fehler unterliegen als Präzisionsensoren. Für Experimente, die innerhalb weniger Tage durchgeführt wurden, ist dieser Einfluss kaum messbar. Für Experimente, die über mehrere Wochen durchgeführt wurden, lässt sich ein leichter Drift der Daten erkennen. Die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum eines Zyklus ist aufgrund der geringen Messdauer zwischen der Ab- und Desorption nicht betroffen und kann reproduziert werden (siehe Abbildung 5.11).



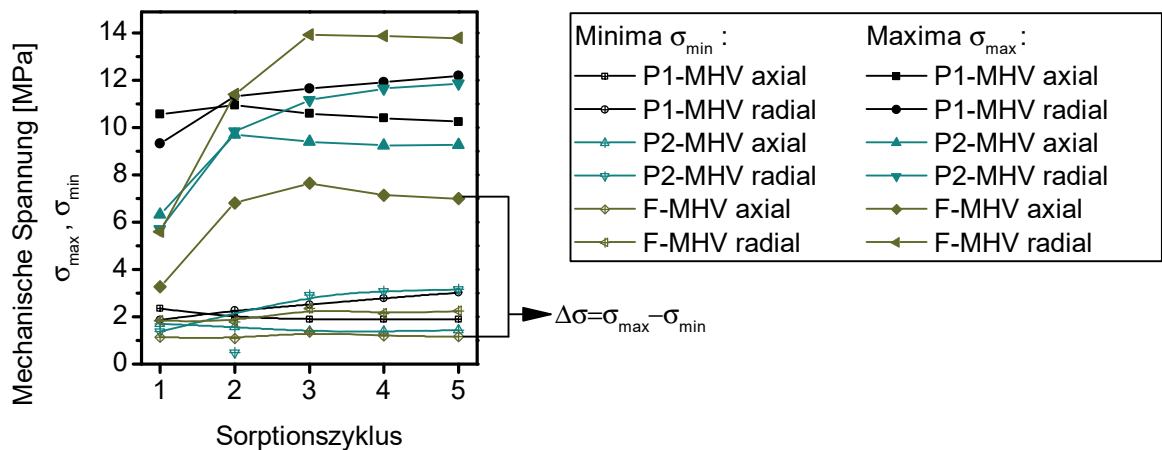


Abbildung 5.9: Maximale Spannungen  $\sigma_{\max}$  und minimale Spannungen  $\sigma_{\min}$  der ersten  $H_2$ -Sorptionszyklen der untersuchten MHV.

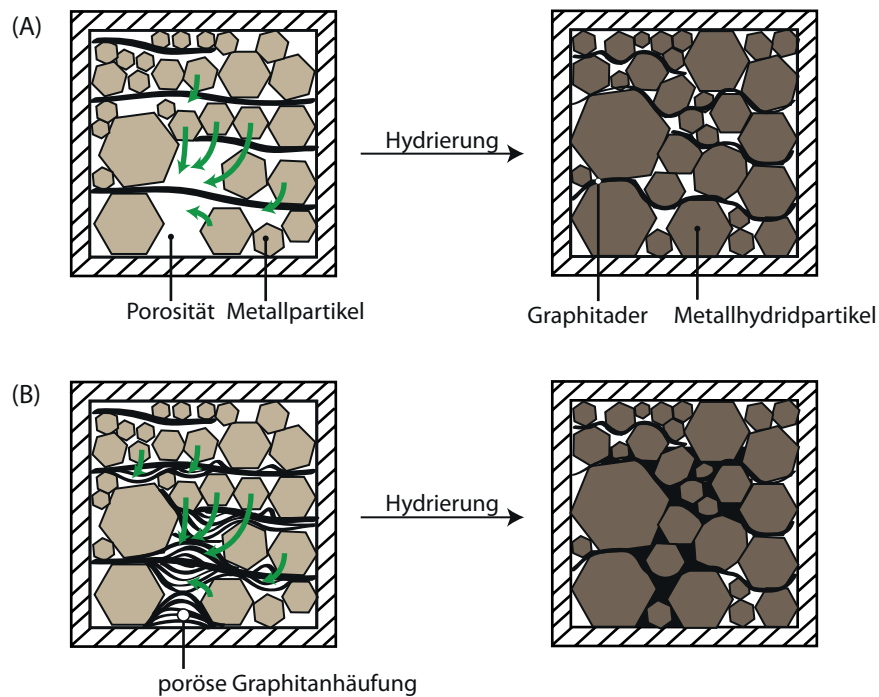
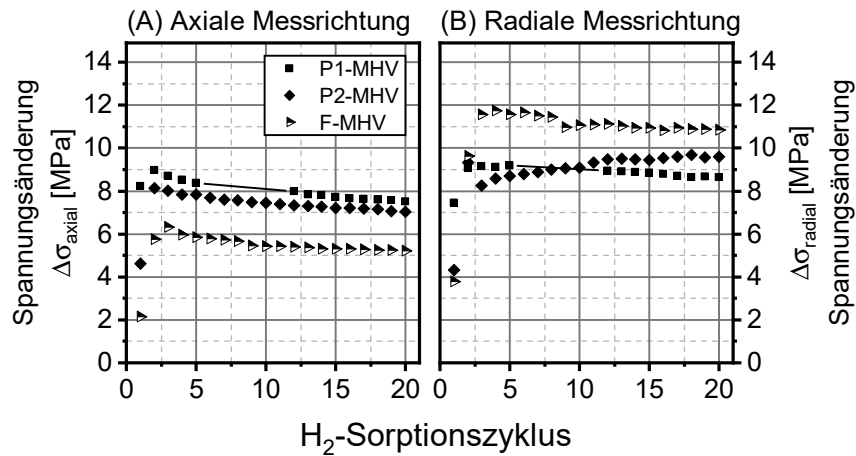


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der spannungsinduzierten Migration von dekrepitierten Partikeln im Verbundwerkstoff. (A) zeigt die Füllung größerer Poren mit dem hydrierten Material. (B) zeigt die Verdichtung poröser Graphitanhäufungen während der Hydrierung. Beide Beispiele führen durch die Ausnutzung der Porosität zu verminderten Spannungen im hydrierten Zustand.



**Abbildung 5.11:** Spannungänderung  $\Delta\sigma$  für die axiale Messrichtung (A) und die radiale Messrichtung (B) der untersuchten MHV für Zyklus 1 bis 20. Dargestellt sind nur Messungen, die bei Raumtemperatur und 40 bar Absorptionsdruck und 2 bar Desorptionsdruck durchgeführt wurden.

**Tabelle 5.1:** Spannungänderung des P1-MHV in axialer und radialer Richtung für verschiedene Reaktionstemperaturen.

Temperatur [°C]	$\Delta\sigma_{\text{axial}}$ [MPa]	$\Delta\sigma_{\text{radial}}$ [MPa]	desorbierbarer H-Gehalt [Masse-% H <sub>2</sub> ]
25	8,4	9,2	1,51
35	8,0	8,9	1,49
50	7,1	8,0	1,43

Spannungen. Den KDI in Abbildung 4.1 folgend, sind von 40 bar zu 2 bar mit steigender Temperatur 1,51 bis 1,43 Masse-% H<sub>2</sub> desorbierbar.

Der zwanzigste Zyklus in Abbildung 5.8-B zeigt den stationären Zustand nach der Aktivierungs- und Homogenisierungsphase. Das reaktive Material absorbiert Wasserstoff mit hoher Kinetik und bildet mechanische Spannungen von  $10,0 \pm 0,9$  MPa. Die axialen und radialen Spannungen sind etwa gleich ausgeprägt. Nach der Desorption zeigen sich minimale Spannungen von  $2,0 \pm 0,2$  MPa bei Raumtemperatur und 2 bar H<sub>2</sub>. Nach insgesamt 43 Zyklen zeigte der MHV keine sichtbare Destabilisierung (Abbildung 5.7-B). Die eingeschränkte Volumenausdehnung verhindert eine Dehnung der äußeren und inneren Struktur und verhindert eine Verminderung der Stabilität. Der Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen der Querschliffe in Abbildung 5.7 zeigt deutlich, dass das interne Graphitnetzwerk nach der Zyklisierung noch vorhanden ist und sich die durchschnittliche Metallpartikelgröße deutlich verringert hat. Die Migration einzelner Partikel kann mit diesem Verfahren nicht aufgeklärt werden. Es ist jedoch schwer vorstellbar, dass im eingespannten Zustand eine Partikelmigration über größere Distanzen stattfindet. Im Vergleich zum Pressdruck von 75 MPa der MHV sind die auftretenden Spannungen während der Hydrierung gering, sodass die MHV nicht zerstört werden.

## P2-MHV

Der P2-MHV zeigt im Vergleich zum P1-MHV erst nach ca. 10 min eine Wasserstoffaufnahme (Vergleich Abbildung 5.8-C mit Abbildung 5.8-A). Die oberflächlichen Oxide des an Luft gefertigten Materials limitieren am Anfang die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Volumenaus-

dehnung und die Dekrepitation der großen Partikel erzeugen metallische Oberflächen, die in den folgenden Zyklen den Stofftransport erhöhen. Die stetige Spannungsentwicklung und die Temperaturerhöhung kennzeichnen den Start der Hydrierung. Am Ende der H<sub>2</sub> Desorption liegt auch in diesem Materialsystem eine irreversible Spannung von  $1,6 \pm 0,2$  MPa vor.

Während der Aktivierung des MHV erhöhten sich die Spannungen durch den steigenden Anteil der hydrierten Fraktion (siehe Abbildung 5.9). Die radiale Spannung ist ab Zyklus 2 größer als die axiale Spannung und auch die Spannungsänderung steigert sich mit den Zyklen in radialer Richtung (siehe Abbildung 5.11). Eine Ursache der kontinuierlichen Steigerung könnte ein Spalt zwischen der Messspanne und dem MHV sein, der von Zyklus zu Zyklus weiter geschlossen wird und die Kraft ab Zyklus 18 vollständig überträgt.

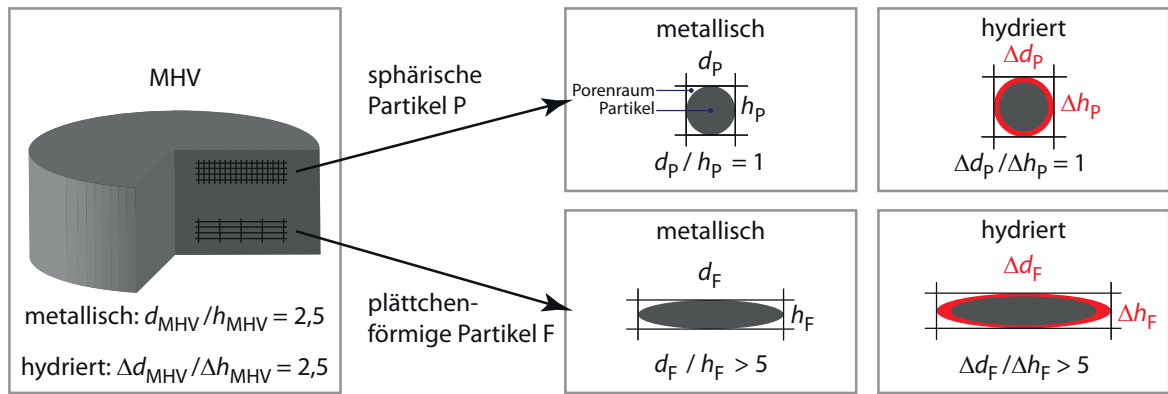
Die anisotrope Spannungsentwicklung im MHV entsteht durch die Mikrostruktur der Verbundwerkstoffe. Die P2-MHV, mit breiter Partikelgrößenverteilung und groben Metallpartikeln, bilden während der Kompaktierung ENG-Adern mit einer Dicke von bis zu 120 µm aus (siehe Abbildung 4.4-B). Die P1-MHV, mit geringerer Partikelgröße, zeigen einen homogenen Querschliff, fein verteilten Graphit (siehe Abbildung 4.4-A) und auch homogenere Spannungen. Die Graphitadern sind porös und weiter kompaktierbar. Während der Hydrierung einzelner Partikel können lokal auch größere Spannungen entstehen, als für die Verdichtung der MHV genutzt wurde. Durch die weitere Kompaktierung des Graphits entsteht zusätzlicher Ausdehnungsraum in axialer Richtung, der die axialen Kräfte senkt. Die Partikel in radialer Richtung bilden durch die breite Partikelgrößenverteilung eine Ebene mit Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln im hydrierten Zustand und leiten die Kräfte in radialer Richtung ab. Die Reibung zwischen den Graphitebenen und den Metallpartikeln ist gering, daher ist eine Kraftleitung in Richtung der Ebenen (radiale Richtung) sehr gut möglich. Erhöhte radiale mechanische Spannungen wären damit zu erklären. Der zwanzigste Sorptionszyklus in Abbildung 5.8-D zeigt im stationären Zustand radial 13,2 MPa und axial 8,4 MPa mechanische Spannung.

Am Ende der Zyklierung wurde der Behälter evakuiert und damit auch der Wasserstoff der  $\alpha$ -Phase desorbiert. Die Spannungen verringerten sich zu 1 MPa in axialer Richtung und 3,4 MPa in radialer Richtung. Die beschriebenen Umorientierungen von Partikeln im hydrierten Zustand der MHV produzieren nicht reversible Verkeilungen bzw. Reibungen, die im dehydrierten Zustand eine Spannung hinterlassen.

## **F-MHV**

Wie bereits in Unterabschnitt 4.1.3 beschrieben, haben die Flakes im F-MHV eine dickere Oxidhaut, die die Aktivierung des wasserstoffabsorbierenden Materials beeinflusst. Bei der zehnten Einleitung von Wasserstoff in den Reaktor (Sorptionszyklus 1, Abbildung 5.8-E) zeigte der F-MHV eine signifikante Wasserstoffabsorption, die bis zum Ende des Zyklus eine Spannung von 3,2 MPa in axialer Richtung und 5,6 MPa in radialer Richtung produzierte. Im Gegensatz zu den P-MHV zeigt der F-MHV bereits im ersten Zyklus höhere Spannungen in radialer Richtung als in axialer Richtung. So wie bei den P-MHV steigt im F-MHV mit den ersten Zyklen der Anteil der hydrierbaren Fraktion und damit die entwickelte Spannung (siehe Abbildung 5.9). Ab Zyklus drei sinken die Spannungen in beide Raumrichtungen von Zyklus zu Zyklus, was, wie bei den P-MHV, auf die Dekrepitation und die spannungsinduzierte Migration oder Rotation zurückgeführt werden kann.

Bereits ab Zyklus zehn sind kaum merkliche Spannungsänderungen erkennbar (siehe Abbildung 5.11). Die konstanten Spannungen zeigen auch, dass kein weiteres Material im MHV aktiviert wird. Im Gegensatz dazu benötigt der weitgehend frei expandierende MHV gleicher Zusammensetzung in Abbildung 4.6 mehr als 15 Zyklen für die Aktivierung. Die Verhinderung



**Abbildung 5.12:** Schematische Darstellung des Aspektverhältnisses der Verbundwerkstoffe und der Partikel im metallischen und im hydrierten Zustand.

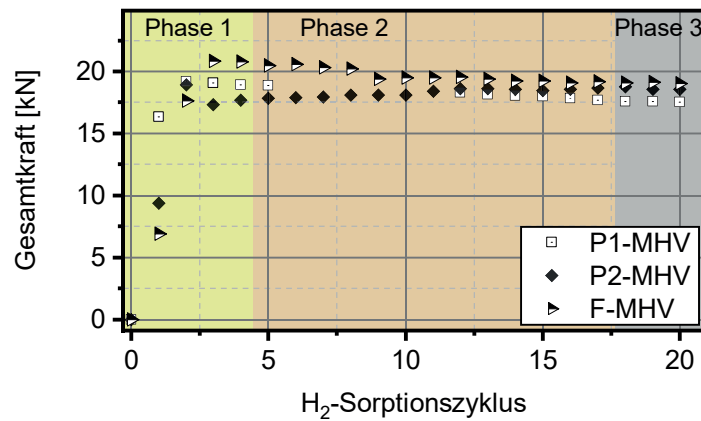
der Ausdehnung und die Übertragung der mechanischen und thermischen Spannungen zwischen Partikeln, wirken sich also positiv auf die Materialaktivierung aus. Die Spannungen erleichtern einen Aufbruch der Oxidhaut und verkürzen so die Aktivierungsdauer.

Die entwickelte radiale Spannung des F-MHV ist wesentlich größer als die axiale Spannung. Bei Betrachtung der Spannungsänderung in Abbildung 5.11 und des zwanzigsten Zyklus in Abbildung 5.8-F wird dieser Unterschied besonders deutlich. Die radiale Spannung beträgt 205 % der axialen Spannung. Die anisotropen Spannungen im hydrierten Zustand sind eine Folge der Mikrostruktur des MHV und lassen sich über die folgenden Mechanismen erklären:

Wie ENG richten sich in diesem MHV die Metallpartikel senkrecht zur Pressrichtung aus. Die Aspektverhältnisse des Verbundwerkstoffs und der enthaltenen Partikel sind schematisch in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Flakes erzeugen durch ihre plättchenförmige Geometrie (einige Millimeter Länge, einige zehn Mikrometer Dicke) eine sehr dichte Packung mit wenig Porenraum in radialer Richtung. In axialer Richtung stapeln sich die flachen Flakes zu einer Struktur, die viele Grenzflächen und Poren enthält. Das bedeutet, dass die Volumenausdehnung bei der Hydrierung der Partikel in radialer Raumrichtung wegen des hohen Feststoffanteils und eines geringen Porenanteils hohe mechanische Spannungen verursacht. In axialer Raumrichtung ist jedoch ein höherer Porenanteil vorhanden. Als Folge entstehen geringere axiale Spannungen als radiale Spannungen. Weiterhin lässt sich annehmen, dass jeder Partikel in radialer und in axialer Richtung in Kontakt zu anderen Partikeln steht. Der entstehende Porenraum ist schematisch in Abbildung 5.12 dargestellt. In beide Raumrichtungen ergibt sich indirekt proportional zur vorhandenen Porosität ein Spannungsprofil. Es zeigt Minima an den Schnittpunkten der Zellen (=Porosität) und Maxima an den Kontaktpunkten der Partikel. An den Schnittpunkten der Zellen liegen die meisten Freiräume vor, die die Volumenausdehnung des Feststoffs aufnehmen und entstehende Spannungen verringern. An den Kontaktstellen zwischen den Partikeln mit minimaler Porosität entstehen hingegen hohe mechanische Spannungen. Jede dieser Zellen im MHV erzeugt Spannungen, die daraus folgend anisotrop und primär in radialer Richtung orientiert vorliegen.

## VERGLEICHENDE BETRACHTUNG

Für die untersuchten MHV wurden axiale und radiale Spannungen von bis zu 14 MPa gemessen. Das entspricht 350 % des angelegten Gasdrucks. Alle MHV zeigten nach der Aktivierung eine größere radiale Spannung als axiale Spannung. Für P1-MHV betrug die radiale Spannung 117 % der axialen Spannung, für die P2-MHV 161 % und für die F-MHV wurde die stärkste



**Abbildung 5.13:** Berechnete zyklische Belastung einer Einhausung, die aus der Volumenänderung eines eingespannten MHV resultiert. Als Eingangsspannungen wurden die Ergebnisse aus Abbildung 5.11 genutzt und eine Geometrie mit einheitlicher Höhe von 15 mm und einem Aspektverhältnis von  $r_{\text{MHV}}/h_{\text{MHV}} = 1$  angenommen.

Anisotropie mit 205 % detektiert. Die Anisotropie für das gewählte Aspektverhältnis wird durch die Mikrostruktur des Verbundwerkstoffs bedingt. Für P-MHV und F-MHV ist eine schematische Darstellung der Partikelformen, der Aspektverhältnisse und der Porenverteilung in Abbildung 5.12 enthalten. Je homogener die innere Struktur des MHV (Verteilung des Graphits, Verteilung der Poren, Verteilung und Ausrichtung des Metalls) ist, desto homogener sind auch die auftretenden Spannungen verteilt.

Folgende Funktionen lassen sich den Phasen im MHV zuordnen:

**Graphit** ist in den MHV senkrecht zur Pressrichtung ausgerichtet. Der Volumenanteil in den MHV beträgt 10 Volumen-%. ENG verringert die Reibung der Metallpartikel innerhalb der MHV durch die ENG-Ausrichtung primär in radialer Richtung und begünstigt die radiale Kraftleitung. In axialer Richtung sind die Graphitadern auch poröse Pufferelemente, die durch lokal auftretende hohe Kräfte der Volumenausdehnung kompaktierbar sind und entstehende Spannungen abbauen.

**Sphärische Partikel** werden während der Kompaktierung des MHV nicht bevorzugt ausgerichtet und expandieren bei der Hydrierung in alle Raumrichtungen zum gleichen Anteil.

**Die plättchenförmigen Partikel** sind in radialer Richtung orientiert und erzeugen in Plättchenebene eine dichte Packung. Durch die geringe Plättchenhöhe und die Porosität zwischen den Partikeln entsteht hingegen eine weniger dichte Packung in axialer Richtung. Die Leerräume zwischen den Partikeln (Porosität) bilden den Ausdehnungsraum der Hydridphase. Die entstehenden Spannungen sind als Folge anisotrop und primär radial ausgerichtet.

Abbildung 5.13 zeigt die Gesamtkraft, die durch einen MHV ( $h = 15 \text{ mm}$ ,  $r_{\text{MHV}}/h_{\text{MHV}} = 1$ ) auf eine zylindrische Einhausung während der Wasserstoffsorption wirken würde, wenn die Volumenausdehnung in die Porosität erzwungen wird. Berechnet wurde die Gesamtkraft aus der Spannungsänderung ( $\Delta\sigma$ ), die auf die reversible ab- und desorbierte Wasserstoffmenge zurückzuführen ist (siehe Abschnitt A.3). Es wurde die Annahme getroffen, dass eine definierte zylindrische Geometrie mit einem Aspektverhältnis von  $r_{\text{MHV}}/h_{\text{MHV}} = 1$  vorliegt. Es sind deutlich drei Phasen über die Zyklierung erkennbar:

1. **Aktivierung:** In den ersten vier Zyklen wird in kürzester Zeit die hydrierbare Metallpartikelfraktion erhöht. Selbst die schlecht aktivierbaren Flakes zeigen im F-MHV eine maximale Belastungsentwicklung in Zyklus 3. Im Vergleich zu frei expandierenden MHV (siehe Abbildung 4.6 und Abbildung 5.6) zeigen die axial und radial beschränkten MHV

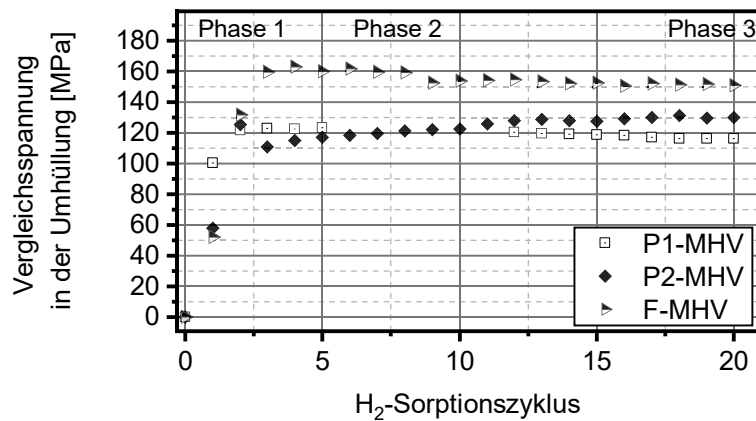
eine beschleunigte Aktivierungsphase. Nach der ersten Wasserstoffaufnahme und der Volumenexpansion kommt es durch die behinderte Ausdehnung zu einer Kraftwirkung auf benachbarte Partikel und einem Bruch der oberflächlichen Oxide. Für F-MHV ist in diesem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die initiale Diffusion durch die Oxidschicht der Flakes. Mit der Volumenausdehnung, dem Brechen der Oxidhaut und dem Zugang zu metallischen Flächen des gebrochenen Partikels setzt sich die Aktivierung beschleunigt fort.

2. **Homogenisierung:** Während der ersten Zyklen kommt es zu einer starken Dekrepitation des spröden Materials (siehe [197] und Vergleich mit Abbildung 5.7-A und B). Die zyklische Volumenänderung und die Dekrepitation der Partikel ermöglichen, dass Partikel oder Bruchstücke in Bereiche geringerer Spannung migrieren. Die spannungsinduzierte Migration (Translation und/oder Rotation) von Partikeln in poröse Bereiche führt zu einem Spannungsabbau im MHV. Durch den Einsatz schmierender Zweitphasen lässt sich die Reibung innerhalb des MHV verringern und die Homogenisierung erleichtern. Eine Oberflächenbeschichtung der Metallpartikel wäre ebenfalls möglich, um eine hohe Beweglichkeit der Metallpartikel im Verbundwerkstoff zu erreichen. Eine Oberflächenbeschichtung dürfte jedoch den Wasserstofftransport nicht einschränken. *Au et al.* und *Wang et al.* stellten Arbeiten vor, in denen eine Pulverschüttung mit 6 % Silikonöl versetzt wurde und sich ein „*semi fluides*“ Material bildete [8, 235]. Eine Beeinträchtigung der Kinetik wurde nicht festgestellt. Mechanische Spannungen, die von der Pulverschüttung ausgingen, wurden durch die hohe Mobilität der Partikel und die homogene Verteilung vermindert. Eine zweite Gruppe um *Melnichuk et al.* beschäftigte sich mit der Beeinflussung der Fließfähigkeit von hydrierbaren/hydrierten Pulverschüttungen. Bei dem Einsatz von weniger als 1 Masse-% feinem  $\text{SiO}_2$  (*Aerosil*) oder  $\text{MoS}_2$  (*Molikote*) zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Fließfähigkeit im hydrierten und dehydrierten Zustand [141, 142]. Eine Verringerung der oberflächlichen Reibung wäre eine Möglichkeit den Homogenisierungsprozess zu beschleunigen oder die Spannungen weiter abzubauen. Stabile Verbundwerkstoffe können allerdings nur entstehen, wenn die Partikel während des Kompaktierens aneinander haften.
3. **Konstante Kraftentwicklung:** Nach 18 Zyklen sind keine starken Änderungen mehr sichtbar. Die Partikeldekrepitation ist bereits fortgeschritten und wirkt sich nicht mehr auf die Kraftentwicklung aus. Das System befindet sich spannungsseitig in einem Gleichgewicht.

Die wirkende Gesamtkraft, die direkt auf die reversible Wasserstoffmenge zurückgeführt werden kann, ist nach der Homogenisierung (Phase 2, Abbildung 5.13) unabhängig von der Partikelform. Im Gegensatz dazu ist die anisotrope Ausrichtung der Spannungen von der Partikelform und dem Zweitphasenanteil abhängig (siehe Abbildung 5.8).

Die ausgehenden axialen und radialen Spannungen vom Verbundwerkstoff bei eingeschränkter Ausdehnung verursachen in der umgebenden Wandung des Speichersystems oder allgemein in einer Umhüllung des MHV Radialspannungen über die Wandstärke  $s$ :  $\sigma_{\text{rad}}(s)$ , Tangentialspannungen in Umfangsrichtung:  $\sigma_{\text{tan}}$  und die Längsspannung:  $\sigma_l$ . Um die effektive Spannung in einer Tankwandung oder einer Hülle um den Verbundwerkstoff herum zu bewerten, ist eine Überführung des mehrachsigen Spannungszustandes in einen ebenen Spannungszustand notwendig. Dazu wurde die Vergleichsspannung über die Gestaltänderungsenergiehypothese nach „von Mises“ berechnet (siehe Abschnitt A.3) und ist in Abbildung 5.14 für die Umhüllung der MHV dargestellt [89]. Die Radialspannung der MHV führt in der Umhüllung zu hohen Tangentialspannungen, während die axiale Spannung der MHV in geringeren Längsspannungen resultiert. Die Vergleichsspannung ist daher für F-MHV (Radialspannung > Axialspannung) am höchsten und für die P-MHV (Axialspannung  $\approx$  Radialspannung) geringer. Die Metallpartikelform und die Ausrichtung der Phasen im Ver-





**Abbildung 5.14:** Vergleichsspannung in der Umhüllung ( $s = 1$  mm) von P1-MHV, P2-MHV und F-MHV ( $r = h = 15$  mm), die durch die Hydrierung der MHV und die Einleitung der Expansion in die Porosität entsteht.

bundwerkstoff ermöglichen eine gezielte Beeinflussung der Spannungen in der Umhüllung. Ein Verbundwerkstoff, dessen Metallpartikel in axialer Richtung ausgerichtet wären (Axialspannung > Radialspannung), würde die geringste Vergleichsspannung in der Umhüllung produzieren, da höhere Längsspannungen aufgenommen werden könnten. Minimale Wandstärken wären mit dieser Konfiguration möglich. Da der genutzte Graphit im MHV ebenfalls in Richtung der Metallpartikel orientiert und die Wärmeleitung begünstigt, wäre eine axiale Ausrichtung der Phasen für die Wärmeleitung nicht zielführend und würde die Dynamik der Wasserstoffabsorption beeinflussen. Für wenig dynamische stationäre Speichersysteme könnte dieser Fall vernachlässigbar sein.

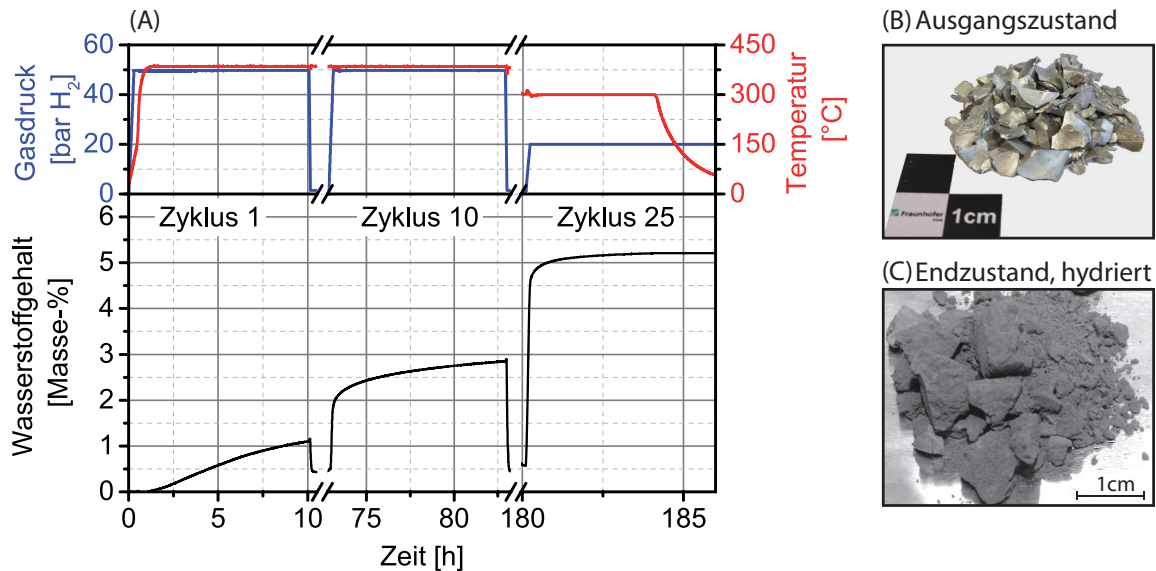
Die in diesem Abschnitt dargestellten mechanischen Spannungen werden durch die Volumenausdehnung des Kristallgitters erzeugt und zeigen die äquivalente mechanische Spannung, die notwendig ist, um die Volumenausdehnung in die interne Porosität einzuleiten. Die verhältnismäßig geringen Spannungen haben nach *Haas et al.* [82, 83] und *Flanagan et al.* [64] noch keinen Einfluss auf das Sorptionsgleichgewicht. Verglichen mit den maximal möglichen Spannungen (siehe Unterabschnitt 2.1.3), die im Bereich mehrerer GPa liegen können, sind die hier detektierten Spannungen gering. Einen signifikanten Einfluss auf das Speichersystem haben sie trotzdem. Die Beeinflussung des Speichersystems wird in Kapitel 6 genauer diskutiert.

## 5.2 Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-BASIERTES MATERIALSYSTEM

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der neu entwickelten Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung und deren Verbundwerkstoffe vorgestellt. Die folgenden Ergebnisse geben erste Ansätze zur Interpretation und bilden die Grundlage für zukünftige Arbeiten. Systematische Parametervariationen und die Untersuchung sich entwickelnder Spannungen bei einer vollständigen Einschränkung der Ausdehnung werden zum Beispiel Inhalt weiterführender Arbeiten sein.

### 5.2.1 DEKREPITATION BEI FREIER EXPANSION

Die umgeschmolzene und gebrochene Mg<sub>90</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>5</sub>-Legierung besteht aus Granulen mit Partikelgrößen von 1 bis 15 mm (siehe Abbildung 5.15-B) und dient als Ausgangsmaterial, um die Volumenausdehnung und das Dekrepitationsverhalten größerer Partikel zu bewer-



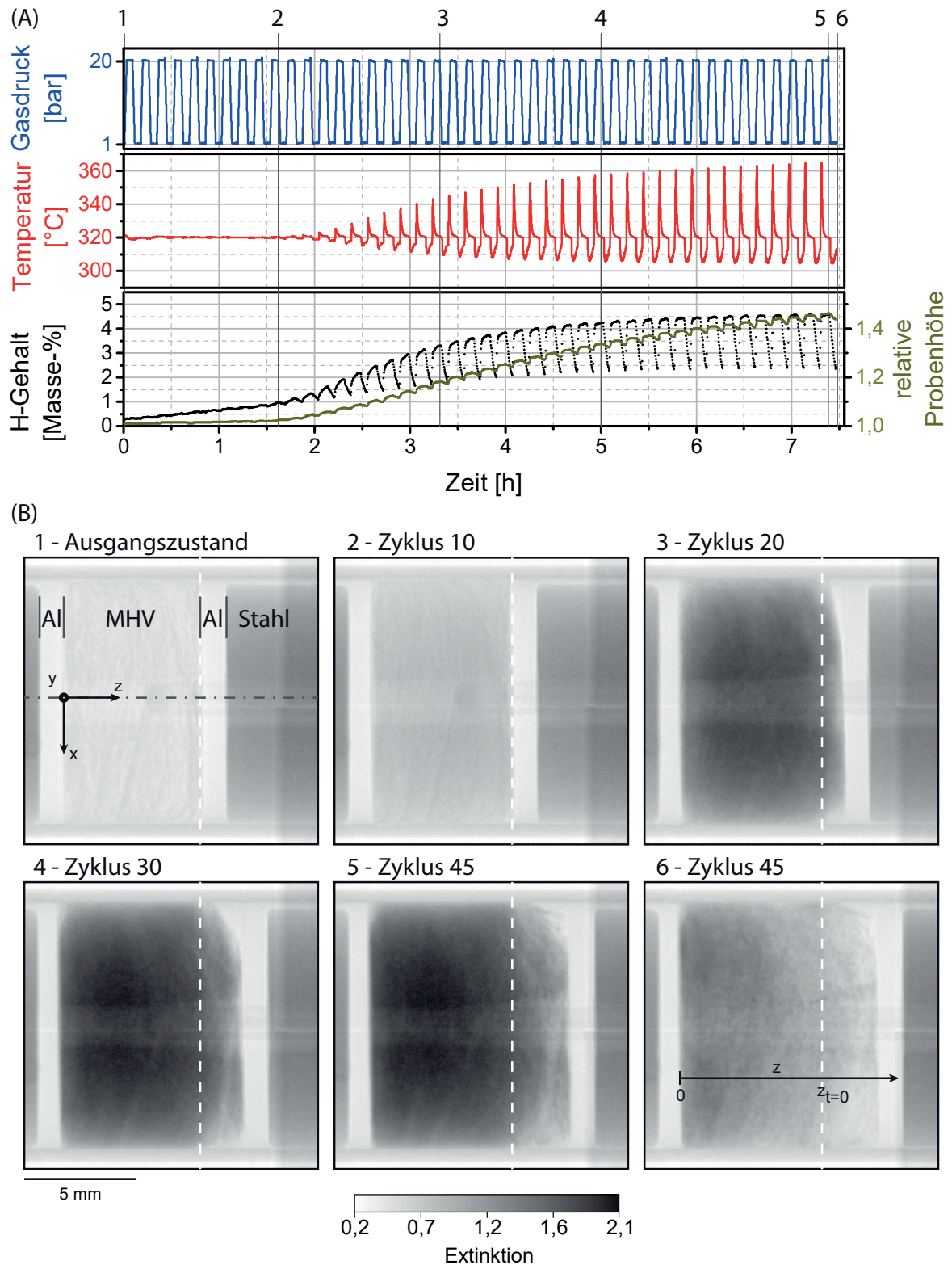
**Abbildung 5.15:** Gezeigt wird in (A) die Wasserstoffaufnahme eines  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Granulats mit Partikelgrößen zwischen 1 bis 15 mm (Photographie (B)). Die Zyklisierung erfolgte bei 385  $^{\circ}\text{C}$  und 300  $^{\circ}\text{C}$ . Teilabbildung C zeigt das Granulat nach der Zyklisierung im hydrierten Zustand.

ten. Die Aktivierung ist aufgrund der großen Partikelgröße verglichen mit Pulvern oder Verbundwerkstoffen deutlich langsamer (Vergleich mit Abbildung 4.12). Nach 25 Zyklen (185 h) wurde eine Wasserstoffaufnahme von 5,2 Masse-%  $\text{H}_2$  erreicht. Der Hydrierungsgrad der Legierung betrug somit 90 %. In Zyklus 25 zeigt das Material eine gute Wasserstoffabsorptionskinetik mit 0,51 Masse-%  $\text{H}_2 \text{ min}^{-1}$  und liegt damit in der Größenordnung hydrierbarer  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Pulver mit 0,61 Masse-%  $\text{H}_2 \text{ min}^{-1}$  (siehe Abbildung 4.19). Die geringe Oberfläche wirkt demnach nur eingeschränkt limitierend. Abbildung 5.15-C zeigt das Granulat im hydrierten Zustand des fünfundzwanzigsten Zyklus. Die Granulen mussten aus dem Probenkörbchen herausgebrochen werden und haben während der Zyklisierung kaum die Partikelgröße geändert. Feine Partikel haben sich neben den großen Granulen dennoch gebildet. Das Material neigt wenig zur Dekrepitation, was an der höheren Duktilität verglichen mit dem  $\text{TiMn}_2$ -basierte Material liegen könnte. Im Laufe der Zyklisierung verkanten die Granulen mit der Behälterwand und die Volumenausdehnung produziert Spannungen. Ein loser granularer Einsatz der Legierung in Speichersystemen wird daher nicht empfohlen.

## 5.2.2 VOLUMENAUSSCHWELGUNG BEI RADIALER BEGRENZUNG

### DIE ERSTE WASSERSTOFFAUFNABME

Die Volumenausdehnung der Verbundwerkstoffe wurde ähnlich zum  $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystem in-situ im Neutronenstrahl untersucht. Eine Zusammenfassung verschiedener Experimente ist in Tabelle 5.2 auf Seite 86 enthalten. Der Absorptionsdruck wurde für die Untersuchungen in Anlehnung an Abbildung 4.10 weit oberhalb des Gleichgewichtsdrucks der Bildung von  $\text{MgH}_2$  (4,1 bar) und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  (9,8 bar) gewählt. Bei einer Reaktionstemperatur von 320  $^{\circ}\text{C}$  ist eine Desorption gegen 1,3 bar mit ausreichend hoher Reaktionsgeschwindigkeit möglich (siehe Unterabschnitt 4.2.2). Die Ab- und Desorptionszeiten mussten im Vergleich zu Experimenten in der Magnetschwebewaage gekürzt werden, um in sinnvollen Zeiträumen des Experiments eine Aktivierung zu erreichen. Sie betrugen für die Aktivierungen jeweils 5 min.



**Abbildung 5.16:** Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der Hydrierung eines  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV (25 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck) bei 320 °C und 20/1,3 bar  $\text{H}_2$  Ab-/Desorptionsdruck). In den Radiographien von Teilabbildung (B) ist jeweils die Ausgangshöhe eingetragen. Die Expansion der MHV erfolgt in Richtung z. **Video 4** auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.

Abbildung 5.16 zeigt das Aktivierungsverhalten eines  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV, der mit 25 Masse-% ENG und mit 75 MPa Pressdruck hergestellt wurde. Die Radiographien enthalten neben dem durchbohrten MHV auch Einbauteile, wie Füllstücke und Thermoelemente. Details sind in Unterabschnitt 3.6.4 beschrieben. Die Aktivierung des MHV zeigt ähnlich wie bei den Untersuchungen in der Magnetschwebewaage (Abbildung 4.12) eine kontinuierliche Wasserstoffaufnahme bis zu 0,5 Masse-%  $\text{H}_2$ , die auf die Bildung von  $\text{CeH}_{2-3}$  zurückgeführt werden kann. Da diese Phase unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht reversibel reagiert, kommt es nicht zu einer dem  $\text{TiMn}_2$ -Materialsystem ähnlichen Volumenzu- und Volumenabnahme. Es entsteht bis zum hydrierten Zustand des zehnten Zyklus (B-2) eine irreversible Wasserstoffzunahme von 0,5 Masse-%  $\text{H}_2$  und eine irreversible Volumenausdehnung von 2 Volumen-%. Die gleichmäßige Kontraständerung zwischen Radiographie B-1 (Ausgangszustand) und B-2 (Zyklus 10) zeigt, dass die  $\text{CeH}_{2-3}$ -Bildung homogen über den gesamten MHV erfolgt<sup>19</sup>. Hier unterscheidet sich das Material deutlich von der  $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung. Die Aktivierung wird durch die träge Bildung des  $\text{CeH}_{2-3}$  kontrolliert ( $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ ) und nicht durch die initiale Diffusion atomaren Wasserstoffs durch die oberflächliche Oxidhaut  $\text{TiMn}_2$ -bas. Legierung). Nach der Bildung des  $\text{CeH}_{2-3}$  erfolgt die reversible Hydrierung von Mg und  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . Im Detail ist die Aktivierung der Legierung in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

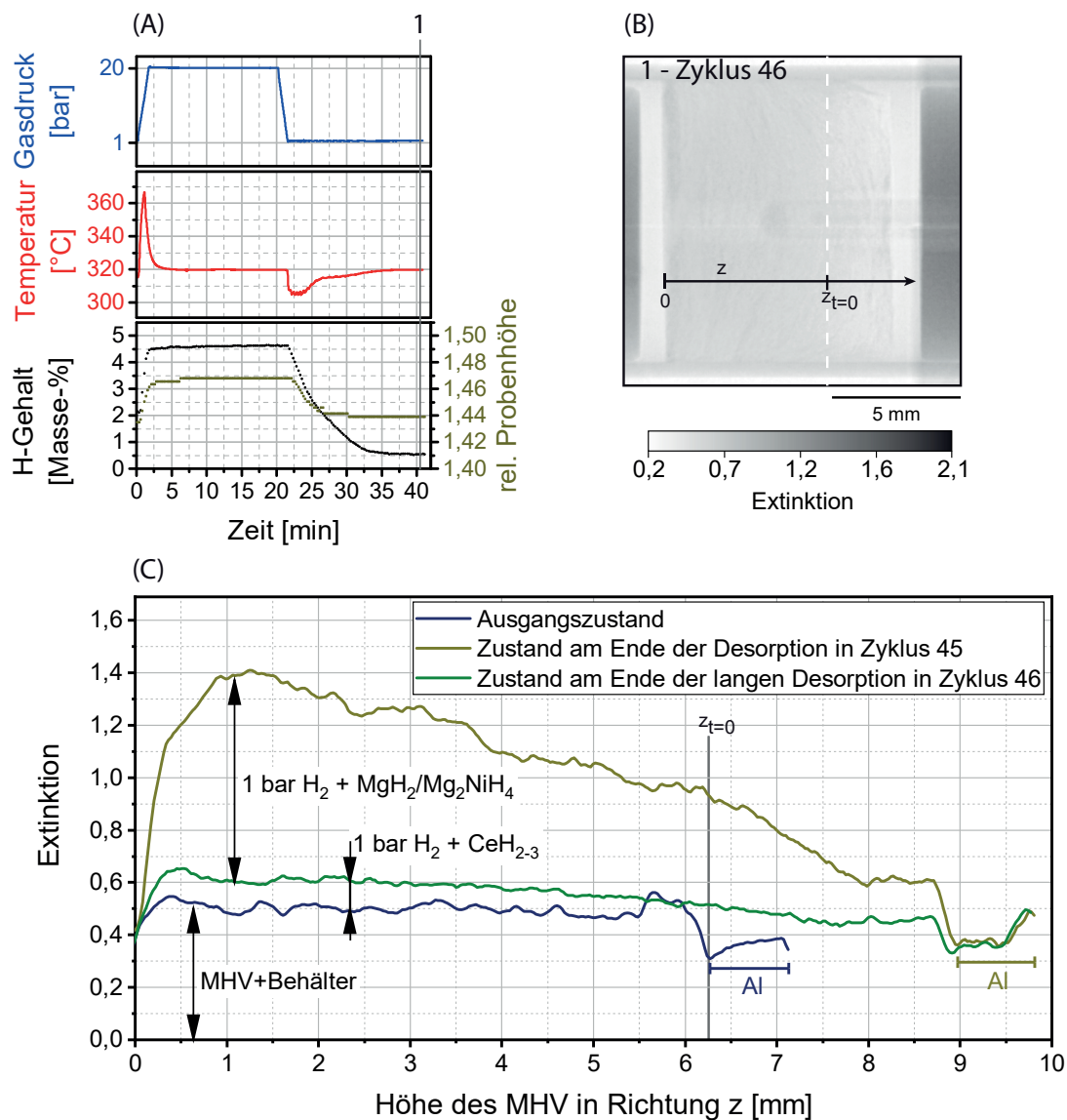
Die Temperaturerhöhung der exothermen Absorption und die Temperaturniedrigung durch die endotherme Desorption beginnen in Zyklus 11 und steigern sich von Zyklus zu Zyklus. Radiographie B-2 bis B-5 zeigen durch die Kontraständerung eine deutliche homogene Wasserstoffaufnahme. Der Anteil des dynamisch hydrierbaren Materials steigt, wobei die Desorption nicht wie erwartet bis zu 0,5 Masse-%  $\text{H}_2$  reversibel ist. Der unter diesen Bedingungen nicht desorbierte Wasserstoffanteil beträgt 2 Masse-%  $\text{H}_2$  und wird durch eine unzureichende Desorptionszeit verursacht. In Zyklus 45 wurden 4,6 Masse-%  $\text{H}_2$  aufgenommen und es erfolgte eine Volumenausdehnung um insgesamt 46 %. Die Volumenänderung in jedem Zyklus betrug ab Zyklus 20 kontinuierlich ca. 1 bis 2 %. So wie für die  $\text{TiMn}_2$ -MHV sind Reibungseffekte mit der Behälterwand entscheidend für die nicht reversible Volumenänderung.

## EINFLUSS DER REAKTIONSZEIT

Abbildung 5.17 zeigt bei gleicher Reaktionstemperatur einen Zyklus mit einer längerer Desorptionszeit von 10 min. Nach einer sehr dynamischen Wasserstoffabsorption mit einer Temperaturerhöhung auf bis zu 367 °C wurde der maximale Wasserstoffgehalt bereits nach 5 min erreicht. Die Desorption benötigt unter diesen Bedingungen 15 min, um den reversiblen Anteil des Wasserstoffs vollständig abzugeben. Es ergibt sich ein nicht desorbierter Anteil von 0,5 Masse-%, der mit den Ergebnissen der Zyklierung in der Magnetschwebewaage übereinstimmt und auf das nicht reversible  $\text{CeH}_{2-3}$  zurückzuführen ist. Der hohe nicht desorbierte Anteil bis zum Zyklus 45 war demnach das Ergebnis einer unzureichenden Desorptionskinetik beziehungsweise einer zu kurzen Desorption.

Die Extinktionen über die Höhe der MHV (siehe Abbildung 5.17-B) des Ausgangszustands, des Zustands am Ende des Zyklus 45 und am Ende des Zyklus 46 sind in Teilabbildung C dargestellt. Alle Extinktionsverläufe zeigen zwei Minima, die die Übergänge vom MHV zum Al-Füllstück bei  $z = 0$  und am Ende des MHV kennzeichnen. Der Ausgangszustand zeigt im Mittel eine Extinktion von 0,5. Enthalten ist die Schwächung des MHV und des

<sup>19</sup>In den Neutronenradiographien sind die einzelnen Hydridphasen nicht direkt zu unterscheiden, da die Änderung der Extinktion nur auf absorbierten Wasserstoff im MHV zurückgeführt werden kann. Ein direkter Rückschluss auf die Hydridphase ist damit nicht möglich. Mittels in-situ Neutronendiffraktion könnte zum Beispiel ein Nachweis erfolgen. Weiterhin könnte die in-situ Transmissionselektronenmikroskopie mit höchster Ortsauflösung Informationen über die Verteilung der Hydride im Partikel geben. Beide Verfahren können Bestandteil zukünftiger Arbeiten sein.



**Abbildung 5.17:** Prozessparameter (A), Entwicklung der Volumenausdehnung und Wasserstoffkonzentration im MHV bei längerer Ab- und Desorptionsphase. Teilabbildung B zeigt die Radiographie des dehydrierten Zustands. Teilabbildung C vergleicht die Extinktion des MHV dieses Zustands in Richtung z wie in Teilabbildung B angedeutet. Zusätzlich sind im Diagramm die Extinktionen des Ausgangszustands (Abbildung 5.16-B-1) und des Zustands am Ende des Zyklus 45 (Abbildung 5.16-B-6) dargestellt. Video 5 auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.



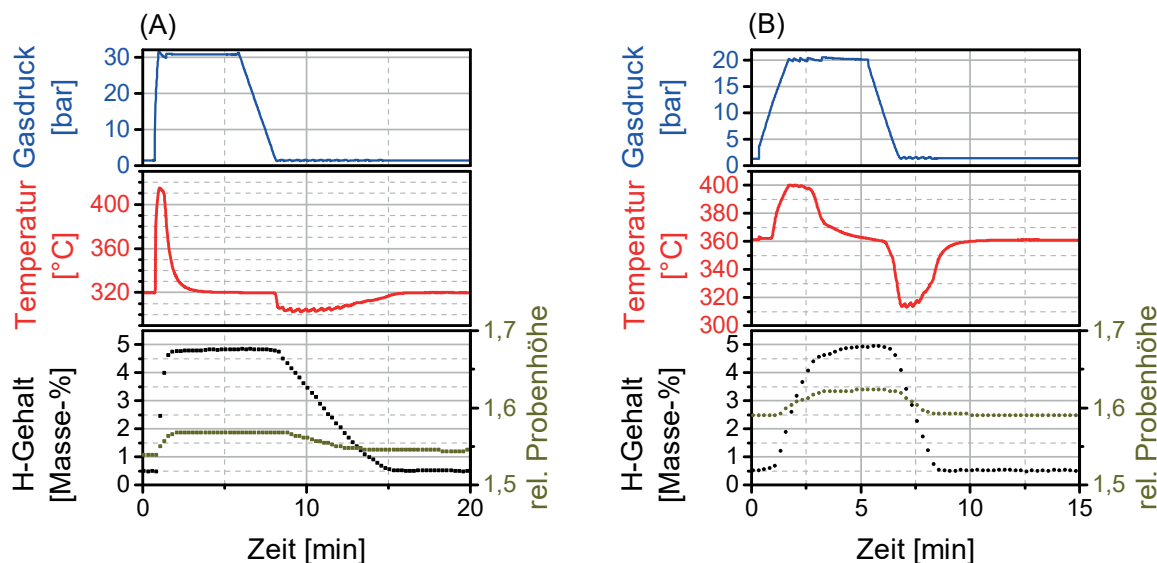
umgebenden Behälters. Zum Ende des Zyklus 45 zeigt die gestiegene Extinktion trotz geringerer Dichte, dass die Probe noch immer Wasserstoff in Form diverser Metallhydride enthält. Die Extinktion am Ende des Zyklus 46 zeigt den dehydrierten Zustand, der nach den KDI bei 1 bar und 320 °C kein  $\text{MgH}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  mehr enthält. Der Gleichgewichtsdruck<sup>20</sup> wurde weit unterschritten. Die erhöhte Extinktion zwischen dem Ausgangszustand und dem Zustand am Ende des Zyklus 46 ist somit auf die Schwächung des Neutronenstrahls durch den im  $\text{CeH}_{2-3}$  enthaltenen Wasserstoff zurückzuführen. Die Schwächung überdeckt damit die Änderung der Extinktion durch die Dichteabnahme, die durch die Volumenausdehnung des MHV entsteht. Ein leichter Extinktionsgradient ist dennoch vorhanden. Bei konstantem  $\text{CeH}_{2-3}$ -Gehalt über den MHV kann der Extinktionsgradient nur durch eine Änderung der Dichte verursacht werden. Die Volumenausdehnung ist somit über  $z$  nicht konstant und zum Beispiel von der Reibung abhängig. Das Volumen des MHV sinkt trotz vollständiger Desorption des  $\text{MgH}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  nicht über das Ausgangsvolumen hinaus. Der hohe Graphitanteil im MHV erzeugt eine durchgehende Graphitstruktur. Diese Graphitstruktur lässt sich auch als Graphitnetzwerk beschreiben und wird mit jeder Hydrierung gedehnt. Die Dehnung der Struktur erzeugt in Abhängigkeit vom Elastizitätsmodul eine Rückstellkraft des Netzwerks. Die aufliegende Feder erzeugt zusätzlich eine Rückstellkraft des MHV. Diese summierten Kräfte bezogen auf die axiale Fläche des MHV ergeben eine Rückstellspannung. Da die Volumenausdehnung jedoch nicht reversibel ist, kann die Rückstellspannung nicht im Bereich des Pressdrucks des MHV liegen. Neben der Reibung mit der Behälterwand kommt hinzu, dass Partikel dekrepitieren und eine Umordnungen im MHV stattfinden kann. Auf alle Partikel wirkt die Schwerkraft und während der Volumenänderungen des MHV kann es zu einer Anreicherung der feinen Partikel am Boden des Behälters kommen, die ebenso eine komplette Rückstellung verhindern. Diese feinen Partikelfractionen sind jedoch mit dem geringen Wirkungsquerschnitt von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_5$  über die Neutronenradiographie nicht nachweisbar.

## EINFLUSS DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

Die Kinetik der Hydrierung lässt sich durch die Wahl der Parameter beeinflussen (siehe Unterabschnitt 4.2.2). Gasflüsse und Temperaturen können allerdings auch die Volumenausdehnung der Probe beeinflussen. Abbildung 5.18 enthält die Ergebnisse einer Parametervariation zur Erhöhung der Sorptionskinetik durch einen schneller aufgebauten (2 bar  $\text{s}^{-1}$ , Vergleich mit Abbildung 5.17: 0,2 bar  $\text{s}^{-1}$ ) und höheren  $\text{H}_2$ -Absorptionsdruck (A) und die Änderung der Kinetik durch Erhöhung der Temperatur von 320 °C auf 360 °C (B). Der schnellere Aufbau von 30 bar  $\text{H}_2$  erzeugt eine schlagartige Hydrierung des MHV und produziert einen Temperaturanstieg um 95 K auf 415 °C. Der hohe Graphitanteil und die große Oberfläche des MHV sorgen für einen schnellen Abtransport der Wärme und ermöglichen, dass die Hydrierung bereits nach 2 min abgeschlossen ist. Die Temperaturmessung mit einem Thermoelement im Zentrum des MHV ermöglicht lediglich die Messung einer Durchschnittstemperatur der am Thermoelement anliegenden Partikel. Durch Kontaktwiderstände zwischen Partikeln im MHV kann die Temperaturerhöhung örtlich jedoch auch höher sein. Bei so hohen Temperaturen ist es weiterhin möglich, dass es zu ersten Versinterungen der Metallpartikel im MHV kommt und die Eigenschaften sich mit der Partikelgröße und Partikelform ändern. Für metallisches Mg und intermetallisches  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  sowie  $\text{CeMg}_{12}$  könnte die Sintertemperatur erreicht werden [160, 201, 202]. Als qualitatives Maß dient der Quotient aus der gemessenen Maximaltemperatur und der Schmelztemperatur der Phasen:  $T_{\text{max}}/T_{\text{m,Mg}} = 688 \text{ K}/923 \text{ K} = 0,75$  für Mg,  $T_{\text{max}}/T_{\text{m,Mg}_2\text{Ni}} = 688 \text{ K}/1033 \text{ K} = 0,66$  für  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  und  $T_{\text{max}}/T_{\text{m,CeMg}_{12}} = 688 \text{ K}/866 \text{ K} = 0,79$  für  $\text{CeMg}_{12}$ . Während der Reaktion liegen metallische bzw. intermetallische Phasen und die

<sup>20</sup>Vergleich mit Abbildung 4.10. Gleichgewichtsdrücke der Desorption bei 320 °C:  $\text{MgH}_2$  4 bar und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  6 bar.





**Abbildung 5.18:** Wasserstoffsorptionsverhalten und Volumenausdehnung unter Variation der Prozessparameter. (A) zeigt die Reaktion auf eine Druckerhöhung mit maximaler Geschwindigkeit (Druckstoß) und (B) die Veränderung der Sorptionskinetik bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 360 °C.

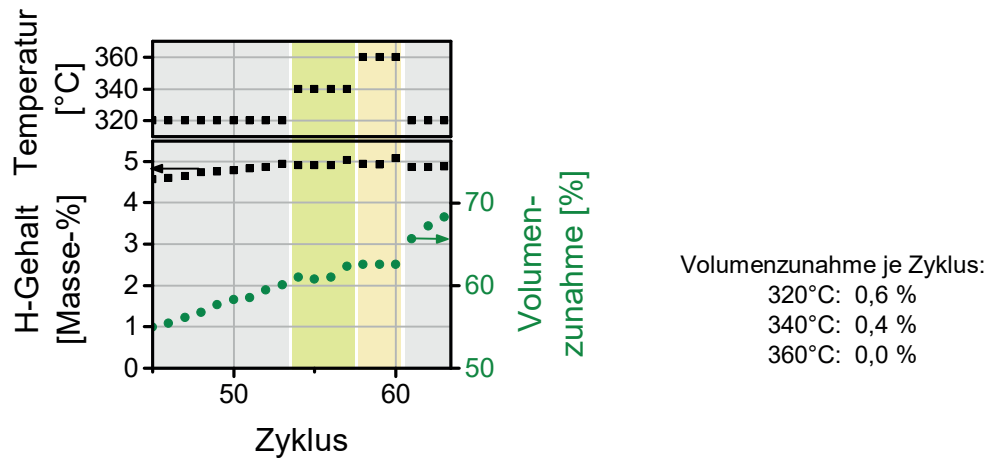
Hydride nebeneinander vor. Es könnten also bei der exothermen Hydrierung lokal noch höhere Temperaturen auftreten und Versinterungen entstehen. Die Volumenausdehnung der Wasserstoffabsorption der Partikel wirkt dem entgegen, da mögliche Sinterhalse aufgebrochen werden können.

Die Dehydrierung erfolgte, wie in den vorangehenden Versuchen, gegen 1,3 bar und benötigte 7 min. Die hohen Gasflüsse zeigten keinen Einfluss auf die nicht vollständig reversible Volumenausdehnung. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur um 40 K steigert ebenfalls die Kinetik und ermöglicht den Abschluss der  $H_2$ -Absorption nach 3 min. Es ist auffällig, dass in diesem Zyklus erstmals für dieses Materialsystem eine vollständig reversible Volumenausdehnung erfolgt. Bei Betrachtung der zyklisch steigenden Volumenzunahme für verschiedene Reaktionstemperaturen (Abbildung 5.19) nach der Aktivierungsphase (Abbildung 5.16) zeigt sich eine deutliche Abnahme der Ausdehnung bei Temperaturerhöhung auf bis zu 360 °C. Bei Temperaturerhöhung steigt der Gleichgewichtsdruck der Bildung bzw. Zersetzung der Hydridphasen. Bei 360 °C beträgt der Gleichgewichtsdruck des  $MgH_2$  10,5 bar (siehe Abbildung 4.10). Die Druckdifferenz zum Gleichgewichtsdruck bei der Absorption von  $H_2$  bei 20 bar entspricht etwa der Druckdifferenz der Desorption gegen 1,3 bar. Bei diesen Bedingungen entstehen ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die Wasserstoffabsorption und die Wasserstoffdesorption. Die gesteigerte Desorptionskinetik führt zu einer schnelleren Volumenänderung des MHV. Während dieser schnellen Volumenänderung muss der MHV für eine Kontraktion die initiale Haftreibung mit der Behälterwand überwinden. Nachdem diese überwunden wurde, gleitet der MHV aufgrund der anliegenden Federkraft und der Rückstellkraft des ENG-Netzwerks mit geringem Widerstand auf der Edelstahlwand des Behälters in seine Ausgangsposition. Bei geringerer Reaktionsgeschwindigkeit der Kinetik sinkt die Längenänderungsgeschwindigkeit<sup>21</sup>. Bei einem Stillstand des MHV durch zum Beispiel dekrepitierte Partikel oder eine lokal erhöhte Rauheit der Behälterwand müsste immer wieder die Haftreibung überwunden werden. Die Haftreibung wirkt entgegen der Federkraft,

<sup>21</sup> Die Längenänderungsgeschwindigkeit wurde für die Desorption bei 320 °C zu  $0,45 \mu m s^{-1}$  und bei 360 °C zu  $1,6 \mu m s^{-1}$  bestimmt. Das entspricht einer Steigerung um 355 %.

**Tabelle 5.2:** Zusammenfassung verschiedener Experimente zur Untersuchung der Volumenausdehnung und des Aktivierungsverhaltens von  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV. Die Prozessparameter sind in Abbildung 5.16 dargestellt (Reaktionstemperatur 320 °C, 20/1,3 bar  $\text{H}_2$  Ab-/Desorptionsdruck). Im rechten Teil der Tabelle wurden Zustände verglichen, in denen die im MHV enthaltene wasserstoffabsorbierende Metalllegierung  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  jeweils einen Hydrierungsgrad von 60 % erreichte.

AUSGANGSZUSTAND			MHV ZU 60 % HYDRIERT		
Pressdruck [MPa]	ENG-Anteil [Masse-%]	Porosität [Vol.-%]	Zyklus	$\text{H}_2$ -Gehalt [Masse-%]	Volumenzunahme [%]
75	5	32,1	30	4,97	33
75	10	30,1	34	4,76	28
75	25	27,1	23	3,94	24
75	10	30,1	34	4,76	28
150	10	24,9	20	4,79	40



**Abbildung 5.19:** Auswirkung der Reaktionstemperatur und der damit verbundenen Reaktionsgeschwindigkeit auf den Wasserstoffgehalt und die Volumenausdehnung des Verbundwerkstoffs.

sodass ein Erreichen der Ausgangsposition in diesem Fall nicht möglich ist. Ein Stillstand des MHV ist durch die zeitliche Auflösung von 5 bis 15 s mittels Neutronenradiographie nicht detektierbar.

Die Volumenausdehnung und das Sorptionsverhalten sind stets abhängig von den Eigenschaften der MHV (siehe Unterabschnitt 4.2.2). Tabelle 5.2 zeigt die Zusammenfassung verschiedener Neutronenradiographieexperimente, bei denen gezielt der Graphitanteil und die Porosität variiert wurden. Die ersten drei Zeilen beschreiben die Eigenschaften von MHV mit variiertem Graphitanteil und einer vergleichbaren Porosität. Die MHV zeigen eine leichte Abnahme der Porosität mit steigendem Graphitanteil, da alle MHV bei gleichem Pressdruck hergestellt wurden und die Reibung zur Matrizenwand mit steigendem Graphitanteil sinkt. Alle MHV aktivieren mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, daher sind Zyklen nicht direkt miteinander vergleichbar. Für eine vergleichende Bewertung wurde die Zyklennummer für das Erreichen eines Hydrierungsgrades der Metallfraktion im MHV von 60 % bestimmt und im rechten Teil der Tabelle hinterlegt. Der Massenanteil des Graphits bedingt den Massenanteil des hydrierbaren Metalls. Mit steigendem Graphitanteil sinkt daher die Volumenausdehnung des MHV beim Erreichen eines Hydrierungsgrades von 60 % des hydrierbaren Materials.

Der untere Teil der Tabelle zeigt die Ergebnisse der Variation des Pressdrucks bei konstantem Graphitmassenanteil. Für eine Porosität von 30 % entsteht bei einem Hydrierungsgrad von 60 % eine Volumenzunahme von 28 %. Wird die Porosität um 5 % verringert, kommt es zu einer stärkeren Auffederung des MHV während der Zyklierung. Bei einem Hydrierungsgrad von 60 % erfolgt eine Volumenzunahme von 40 %. Eine starke initiale Kompaktierung des Materials erzeugt demnach keinen volumetrischen Vorteil nach der Zyklierung.

### 5.3 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Volumenausdehnung des Kristallgitters ( $\Delta V_{\text{Kristall}}$ ) der wasserstoffabsorbierenden Legierung beeinflusst ein Wasserstoffspeichersystem auf Metallhydridbasis sehr stark. Granulate und Partikel dekrepitieren, Verbundwerkstoffe expandieren und auf die Behälterwand des Speicherbehälters können starke Kräfte wirken. Die Folgen sind für unterschiedliche Randbedingungen des Speichermaterials verschieden ausgeprägt. Die folgenden Randbedingungen wurden in diesem Kapitel für zwei Materialsysteme diskutiert:

1. die freie Expansion,
2. die radial beschränkte und axial freie Expansion sowie
3. die durch eine radiale und axiale Einschränkung der Volumenausdehnung erzwungene Ausdehnung in die Porosität von MHV.

Für das  $\text{TiMn}_2$ -basierte Materialsystem wurden alle drei Möglichkeiten der Volumenausdehnung ( $\Delta V$ ) untersucht. Für die neu entwickelte  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung wurden die technisch wichtigsten Fälle untersucht: die freie Expansion und die radial beschränkte Expansion. Für die technische Anwendung beider Systeme ergeben sich die folgenden Auswirkungen voll aktiver Speicherbetten durch die Volumenausdehnung auf das Speichersystem:

1. Bei einer freien Volumenausdehnung werden geringste Speicherdichten und hohe Porositäten ( $\phi$ ) des Speicherbetts erzeugt. Eine Porosität von 70 % ändert im  $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystem beispielsweise die volumetrische Speicherdichte von  $86 \text{ g H}_2\text{l}^{-1}$  auf  $26 \text{ g H}_2\text{l}^{-1}$ . In Bezug auf die Wärmeleitung gibt es in dieser losen Anordnung von Pulverpartikeln viele Kontaktwiderstände und einen schlechten Wandkontakt. Beides senkt die effektive Wärmeleitfähigkeit vom Reaktionsort zur Außenseite des Reaktors. Die Hydrierung wird durch die steigende Temperatur ( $T_{\text{max}}$ ) bei der Wasserstoffabsorption und die sinkenden Temperatur bei der Wasserstoffdesorption gehemmt. Hydrierungsfronten und geringere Reaktionsgeschwindigkeiten ( $\Delta x_{\text{H}_2}/\Delta t$ ) des Speichers sind die Folge (auch in Abbildung 4.6-B dargestellt). Weiterhin werden Partikelmigration und -sedimentation nicht wirksam verhindert. Dadurch können Auswirkungen auf die Funktion von Sicherheitsventilen und die Belastung der Behälterwand entstehen.
2. Eine radial eingeschränkte und axial freie Volumenausdehnung stellt beim Einsatz von Verbundwerkstoffen einen guten thermischen Kontakt mit der Behälterwand her und ermöglicht eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ( $\Delta x_{\text{H}_2}/\Delta t$ ). Die Form und das Aspektverhältnis ( $d/h$ ) der hydridbildenden Partikel wirken sich herstellungsbedingt auf die Partikelorientierung im Verbundwerkstoff aus. Diese wiederum bedingt eine anisotrope Volumenausdehnung, die Spannungen auf die Behälterwand hervorrufen kann. Der enthaltene Graphit im MHV (Volumenanteil  $\nu_{\text{ENG}}$ ) ist ebenfalls in radialer Richtung ausgerichtet und erhöht die Wärmeleitfähigkeit radial in Richtung der Behälterwand. Die Volumenausdehnung des MHV wird neben der Partikelform auch von der Reaktionsgeschwindigkeit und der sich ergebenden Volumenänderungsgeschwindigkeit ( $\frac{\Delta V_{\text{MHV}}}{\Delta t} \left( \frac{\Delta x}{\Delta t} \right)$ ) beeinflusst. Bei schnellen Hydrierungen und langsamen Dehydrierungen (Verhältnis der Geschwindigkeiten  $\frac{\Delta x_{\text{ab}}/\Delta t}{\Delta x_{\text{de}}/\Delta t} \neq 1$ ) kommt es beispielsweise zu einer

Volumenausdehnung mit hohem irreversiblen Anteil. Dynamische Hydrierungen und Dehydrierungen ( $\frac{\Delta x_{ab}/\Delta t}{\Delta x_{de}/\Delta t} \approx 1$ ) vollziehen eine nahezu reversible Volumenänderungen der MHV. Bei unzureichender Rückstellkraft der MHV und der Einbauten ist durch die Reibung (Haftreibung/Gleitreibung) zwischen MHV und der Behälterwand keine vollständig reversible Volumenänderung möglich. Dieses Verhalten könnte durch die Volumenänderungsgeschwindigkeit weiter beeinflusst werden und ist Inhalt des folgenden Kapitels.

3. Wird das Volumen eines MHV axial und radial eingeschränkt, wird die Ausdehnung des Kristallgitters der hydridbildenden Phase in die Porosität des MHV erzwungen. Die Wasserstoffabsorption wird nicht gehemmt. Es kommt zu einer Entwicklung von mechanischen Spannungen, die auf die Behälterwand und innere Einbauten des Behälters wirken. Die Spannungen wirken sich auch positiv auf nicht hydrierte Partikel aus, die oberflächlich mit Oxidhäuten belegt sind. Die Aktivierung des Materials wird durch die mechanischen Spannungen und die entstehende Belastung der Oxidhaut beschleunigt. Es können Risse in der Oxidhaut entstehen, die einen Wasserstoffzugang zu den darunter liegenden metallischen Phasen ermöglichen. Die Spannungen sind im Wesentlichen von der Partikelform, dem Aspektverhältnis ( $d/h$ ) und der Zusammensetzung ( $\nu_{ENG}, \phi$ ) des MHV abhängig. Die Partikelorientierung im Verbundwerkstoff birgt die Möglichkeit, die auftretenden Spannungen in die Raumrichtungen zu orientieren. Plättchenförmige radial orientierte Partikel erzeugen zum Beispiel höhere radiale als axiale Spannungen.

Die oben beschriebenen Folgen resultieren aus der Volumenausdehnung des Speicherbetts und beziehen sich auf den Verbundwerkstoff und das Speichersystem. Es lässt sich eine Matrix aus Abhängigkeiten schaffen, um die Volumenausdehnung (axial und radial frei, axial frei und radial beschränkt) beziehungsweise die mechanische Spannungsentwicklung bei axialer und radialer Beschränkung zu beschreiben. Tabelle 5.3 enthält diese Matrix und kennzeichnet qualitativ die Beeinflussung durch einige Parameter. Neben den in der oberen Aufzählung eingeführten Größen spielen weitere Parameter eine Rolle, die häufig sowohl die Volumenausdehnung als auch die Spannungsentwicklung beeinflussen:

- Die Ausdehnung des Kristallgitters ( $\Delta V_{\text{Kristall}}$ ) der wasserstoffabsorbierenden Metalllegierung ist die Ursache der Expansion und beeinflusst direkt alle folgenden Größen. Sie ist hauptsächlich abhängig vom Materialsystem und der Mikrostruktur der Legierung.
- Der Wasserstoffgehalt ( $x(p, T)$ ) definiert das Wasserstoff- zu-Metallatom-Verhältnis im Feststoff, das wiederum die Volumenausdehnung des Kristallgitters bedingt.
- Die Reibung, gekennzeichnet durch den Reibungskoeffizienten ( $\mu_{r, \text{Partikel}}$ ), zwischen Partikeln im Speicherbett ist ausschlaggebend für die effektive Nutzung der inneren Porosität des MHV für die Volumenausdehnung der Partikel (Veranschaulichung in Abbildung 5.10). Bei minimaler Reibung im MHV werden die Folgen, wie die Volumenausdehnung und die Spannungsentwicklung, minimiert.
- Der Elastizitätsmodul ( $\gamma_{E, \text{MHV}} = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$ ) ist von der Zusammensetzung, dem Herstellungsverfahren, dem Hydrierungsgrad und dem Alter des Verbundwerkstoffs abhängig. Die indirekte Proportionalität des Elastizitätsmoduls zur relativen Dehnung zeigt, dass bei konstant aufgebrachtter Spannung ( $\sigma = F/A_{\text{MHV}}$ ) Werkstoffe mit großem Elastizitätsmodul wenig gedehnt werden und Werkstoffe mit geringem Elastizitätsmodul stark gedehnt werden. Umgekehrt bedeutet das, dass bei einer Volumenausdehnung der wasserstoffabsorbierenden Partikel und der folgenden Ausdehnung des MHV der Verbundwerkstoff gedehnt wird und eine Spannung entsteht. Bei großem E-Modul des Verbundwerkstoffs sind somit große mechanische Spannungen für die Expansion bzw. Längenänderung möglich. Diese Spannungen könnten bereits eine Nutzung der inneren Porosität des Verbundwerkstoffs erreichen. Mechanismen wurden bereits in

**Tabelle 5.3:** Auswahl von Einflussgrößen auf die Volumenausdehnung bzw. die mechanische Spannungsentwicklung eines Verbundwerkstoffs für die freie Expansion, die radial eingeschränkte Expansion und die axial und radial beschränkte Expansion. Der Pfeil „ $\rightsquigarrow$ “ kennzeichnet die Beeinflussung der rechten Größe durch die linke Größe. Die Pfeile „ $\uparrow$ “ kennzeichnen eine qualitative Beziehung (größer/kleiner) zwischen den beiden Größen.

	Parameter	$\Delta V_{MHV}$		$\Delta \sigma_{MHV}$	
		freie Expansion	radiale Einschränkung	axiale/radiale Einschränkung	
H <sub>2</sub> - absorbierende Legierung	Gitterausdehnung	$\Delta V_{\text{Kristall}} \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \uparrow$	$\Delta V_{\text{Kristall}} \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \uparrow$	$\Delta V_{\text{Kristall}} \uparrow \rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV} \uparrow$	
	Aspektverhältnis der Partikel	$d/h \neq 1 \rightsquigarrow \Delta V_{MHV}$ anisotrop	$d/h \neq 1 \rightsquigarrow \Delta V_{MHV}$ axial bevorzugt	$d/h \neq 1 \rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV}$ anisotrop	
	Partikelgrößenverteilung (PGV)	breite PGV $\rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	breite PGV $\rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	breite PGV $\rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV} \downarrow$	
MHV	Porosität	$\phi \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\phi \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\phi \uparrow \rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV} \downarrow$	
	ENG-Anteil	$\nu_{\text{ENG}} \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\nu_{\text{ENG}} \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\nu_{\text{ENG}} \uparrow \rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV} \downarrow$	
	Reibungskoeffizient zw. Partikeln im MHV	$\mu_{r, \text{Partikel}} \downarrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\mu_{r, \text{Partikel}} \downarrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\mu_{r, \text{Partikel}} \downarrow \rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV} \downarrow$	
	Elastizitätsmodul	$\gamma_{E, MHV} \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\gamma_{E, MHV} \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$\gamma_{E, MHV} \uparrow \rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV} \downarrow$	
	Wasserstoffgehalt	$x \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \uparrow$	$x \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \uparrow$	$x \uparrow \rightsquigarrow \Delta \sigma_{MHV} \uparrow$	
Prozess	Reaktionsgeschwindigkeit	$(\Delta x / \Delta t) \uparrow \rightsquigarrow (\Delta V_{MHV} / \Delta t) \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \uparrow$	$(\Delta x / \Delta t) \uparrow \rightsquigarrow (\Delta V_{MHV} / \Delta t) \uparrow \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \uparrow$	nicht bekannt	
	Verhältnis: Absorptionsgeschw. zu Desorptionsgeschw.	$(\Delta x_{\text{ab}} / \Delta x_{\text{de}}) \approx 1 \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	$(\Delta x_{\text{ab}} / \Delta x_{\text{de}}) \approx 1 \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} \downarrow$	nicht bekannt	
	Maximaltemperatur	$T_{\text{max}} \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} = f(T_{\text{max}} / T_m),$ wenn $T_{\text{max}} / T_m > 2/3$	$T_{\text{max}} \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} = f(T_{\text{max}} / T_m),$ wenn $T_{\text{max}} / T_m > 2/3$	$T_{\text{max}} \rightsquigarrow \Delta V_{MHV} = f(T_{\text{max}} / T_m),$ wenn $T_{\text{max}} / T_m > 2/3$	

Abbildung 5.10 vorgestellt. Für Metallhydrid-Verbundwerkstoffe bedeutet das, dass ein hoher Elastizitätsmodul anzustreben ist, um die Volumenänderung des Werkstoffs zu begrenzen und eine Nutzung der inneren Porosität des MHV zu erreichen.

- Die Maximaltemperatur ( $T_{\max}$ ) bezogen auf die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) lässt eine Abschätzung der Neigung der Metallpartikel zu Versinterungen zu. Versinterte Partikel ändern ihre Eigenschaften, beeinflussen die Volumenausdehnung und die Spannungsentwicklung.

Für die Volumenausdehnung der MHV lässt sich feststellen, dass unabhängig von der möglichen Expansion (freie Expansion / radial beschränkte Expansion) die gleichen Größen beeinflussend wirken. Die Abhängigkeiten aus Tabelle 5.3 lassen sich vereinfachen und zusammenfassen:

$$\Delta V_{\text{MHV}} = f \left\{ \Delta V_{\text{Kristall}}, \frac{d_{\text{Partikel}}}{h_{\text{Partikel}}}, q(d_{\text{Partikel}}), \phi, \nu_{\text{ENG}}, \mu_{r,\text{Partikel}}, \gamma_{\text{E,MHV}}, x(p, T), \frac{\Delta V_{\text{MHV}}}{\Delta t} \left( \frac{\Delta x}{\Delta t} \right), \frac{\Delta x_{\text{ab}}/\Delta t}{\Delta x_{\text{de}}/\Delta t}, \frac{T_{\max}}{T_m} \right\} \quad (5.1)$$

Wenn die Volumenausdehnung weiter eingeschränkt wird und eine Ausdehnung in die Porosität erfolgt, ist keine makroskopische Bewegung der MHV vorhanden. Die Zahl der Abhängigkeiten verringert sich ebenfalls mit dieser Randbedingung und es lässt sich der folgende Ausdruck für die mechanische Spannung der MHV während der Hydrierung zusammenfassen:

$$\Delta \sigma_{\text{MHV}} = f \left\{ \Delta V_{\text{Kristall}}, \frac{d_{\text{Partikel}}}{h_{\text{Partikel}}}, q(d_{\text{Partikel}}), \phi, \nu_{\text{ENG}}, \mu_{r,\text{Partikel}}, \gamma_{\text{E,MHV}}, x(p, T), \frac{T_{\max}}{T_m} \right\} \quad (5.2)$$

Diese Größen sind mindestens notwendig, um die Volumenausdehnung und die Spannungsentwicklung auch mathematisch zu beschreiben. Die Betrachtung des reinen Verbundwerkstoffs bedingte an dieser Stelle eine Vernachlässigung der Reibung mit der Behälterwand. Die Wechselwirkung zwischen dem MHV und dem Reaktor, wie zum Beispiel diese Reibung, ist Inhalt des folgenden Kapitels.



# 6 WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN METALLHYDRID-VERBUNDWERKSTOFF UND REAKTOR

Nach der Analyse des Ausdehnungsverhaltens des Werkstoffs ist es wichtig, die Folgen für die Reaktortechnologie zu kennen und sie in die Auslegung des Speichersystems zu integrieren. In diesem Kapitel werden zuerst die wirkenden Kräfte im Druckbehälter betrachtet und anschließend verschiedene Szenarien für das Einbringen von MHV in den Reaktor diskutiert. Die Alterung der Verbundwerkstoffe im Behälter hat Folgen auf das Speichersystem, die abschließend dargestellt werden.

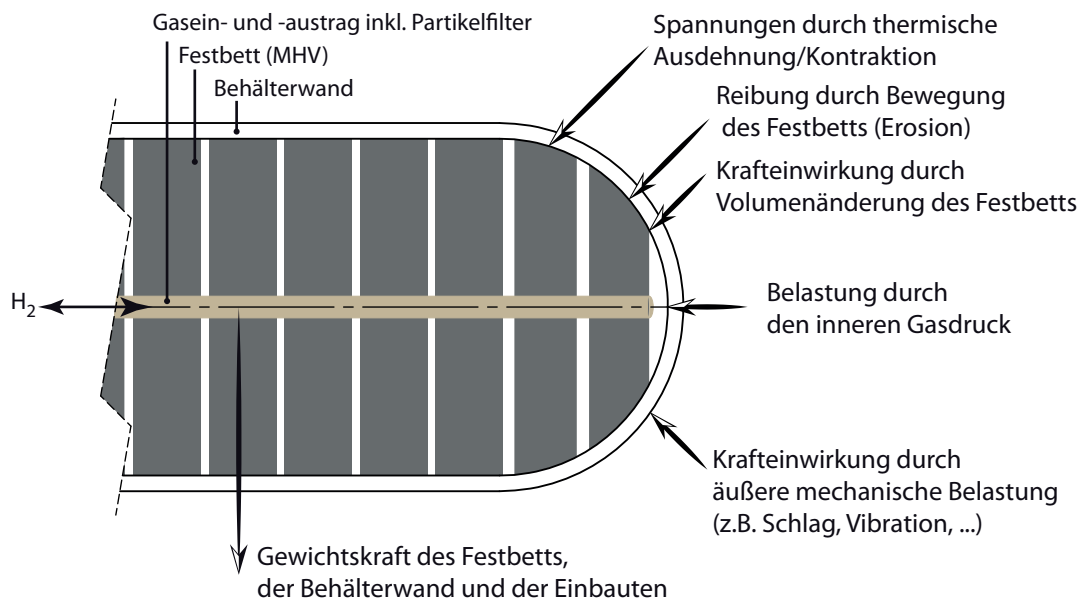
## 6.1 WIRKUNG VON KRÄFTEN IM DRUCKBEHÄLTER

Auf druckbelastete Reaktoren, die nach der europäischen Druckgeräterichtlinie [45] ausgelegt werden, wirken typischerweise folgende Belastungen (Vergleich Abbildung 6.1):

- die Gewichtskraft des Behälters, des Betts und der Einbauten,
- die thermischen Spannungen,
- die Belastung durch den Gasinnendruck,
- die äußeren mechanischen Belastungen durch Schläge oder Vibrationen,
- die Reaktionskräfte und Momente,
- die Belastungen des Behältermaterials durch Korrosion und Erosion sowie
- andere chemische Einflüsse.

Die internationale Norm *ISO 16111 „Transportable gas storage devices - Hydrogen absorbed in reversible metal hydride“* beschreibt in einem ersten Ansatz Wartung, Auslegung und Testung von transportablen Wasserstoffspeichern, die Hydride als Wasserstoffspeichermaterial nutzen [99]. Es werden in Ergänzung zur Druckgeräterichtlinie Belastungen genauer definiert:

- thermische Spannungen, die durch die exotherme Bildung des Metallhydrids und durch die endotherme Dehydrierung des Metallhydrids entstehen,

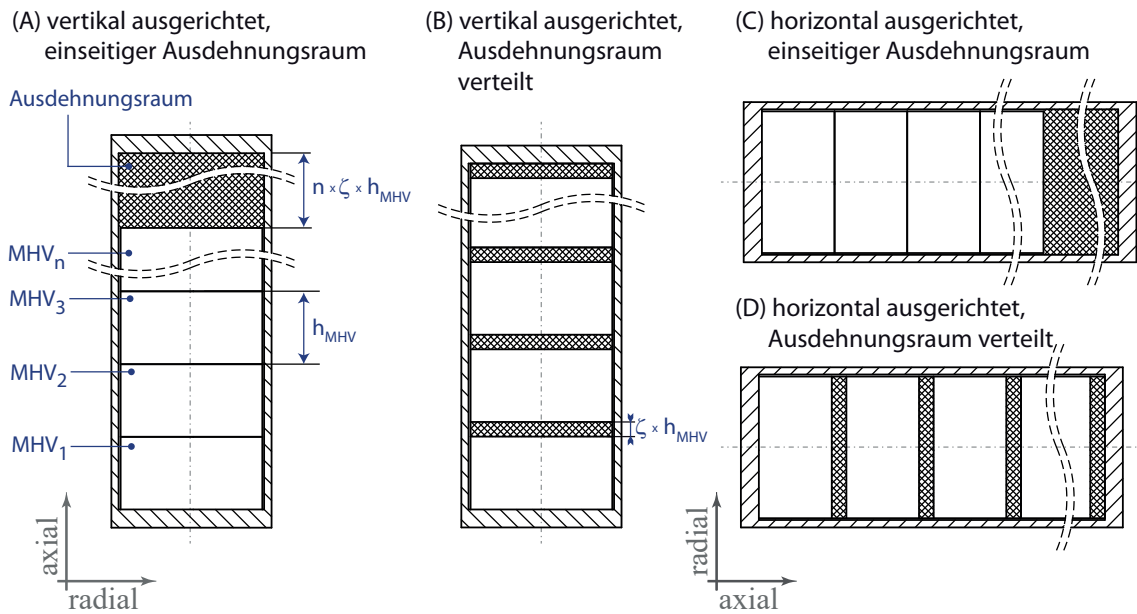


**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung eines Ausschnitts eines Metallhydridspeichers unter Angabe wirkender äußerer und innerer Belastungen der Behälterwand.

- mechanische Spannungen, die auf die Expansion des wasserstoffabsorbierenden Materials zurückgeführt werden können und
- mechanische Spannungen, die durch Partikelsedimentation und Partikelmigration im Verlauf der Zyklierung entstehen.

Aus den vorangehenden Kapiteln lassen sich die zusätzlichen Belastungen bestätigen: die zyklische Volumenänderung der Verbundwerkstoffe und die Reibung des Festbetts an der Behälterwand kann eine nicht zu vernachlässigende Erosion der Behälterwand hervorrufen. Wie in Unterabschnitt 5.1.3 gezeigt, kommt es bei der Einschränkung der Volumenausdehnung zu einer erheblichen Spannungsentwicklung, die ein Vielfaches des notwendigen Gasdruckes der Wasserstoffabsorption betragen kann. Eine Einschränkung der Volumenausdehnung kann durch einen dafür reservierten Ausdehnungsraum innerhalb des Druckbehälters verhindert werden. Abbildung 6.2 zeigt schematische Ausführungsbeispiele in horizontaler und vertikaler Ausrichtung des Druckbehälters. Der notwendige gewährte Ausdehnungsraum der MHV ist in der Abbildung 6.2 durch  $n \cdot \zeta \cdot h_{MHV}$  gekennzeichnet.  $\zeta$  als relativer Ausdehnungsraum kann null betragen, wenn die innere Porosität des Speicherbetts entsprechend groß ist. Als Folge würden Spannungen in der Größenordnung von 10 MPa entstehen. Diese maximalen Spannungen wurden in Unterabschnitt 5.1.3 bestimmt und bewertet.  $\zeta$  wird für die folgenden Betrachtungen größer als null angenommen, um hohe zusätzliche Belastungen der Behälterwand zu vermeiden.

Die Grenze zwischen dem MHV und dem Reaktor ist im Allgemeinen die innere Fläche der Behälterwand. Die Orientierung des Druckbehälters nimmt direkten Einfluss auf die resultierenden Kräfte. Die Extremfälle der Ausrichtung des Behälters sind die horizontale und die vertikale Ausrichtung. Zwischenzustände sind möglich und sogar wahrscheinlich, wenn Metallhydridspeicher in mobilen Systemen eingesetzt werden. Bei mobilen Systemen können zusätzliche Belastungen des Behälters durch Beschleunigungen auftreten. Abbildung 6.3 veranschaulicht schematisch die wirkenden Kräfte und Spannungen für die MHV und die Behälterwand in vertikaler (A) und horizontaler Ausrichtung (B). Die von dem Verbundwerkstoff ausgehenden Spannungen in radialer Richtung  $\sigma_{rad}$  und in axialer Richtung  $\sigma_{ax}$  ergeben sich als resultierende Spannungen des zyklisch belasteten MHV. Ursache ist die Volumenänderung des Metalls bzw. Metallhydrids. Die Erkenntnisse der Untersuchungen aus



**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung von zwei Möglichkeiten Reaktoren vertikal auszurichten (A, B) und horizontal auszurichten (C, D). Das Ausdehnungsvolumen der MHV kann einseitig eingebracht werden (A, C) oder als verteilter Ausdehnungsraum vorliegen (B, D). Es besteht weiterhin die Möglichkeit, Ausdehnungsraum in radialer Richtung zur Verfügung zu stellen. Da der Kontakt des MHV mit der Behälterwand die Grundvoraussetzung für eine ausreichende Wärmeleitung bei dynamischen Prozessen ist, wird dieser Fall hier vernachlässigt.

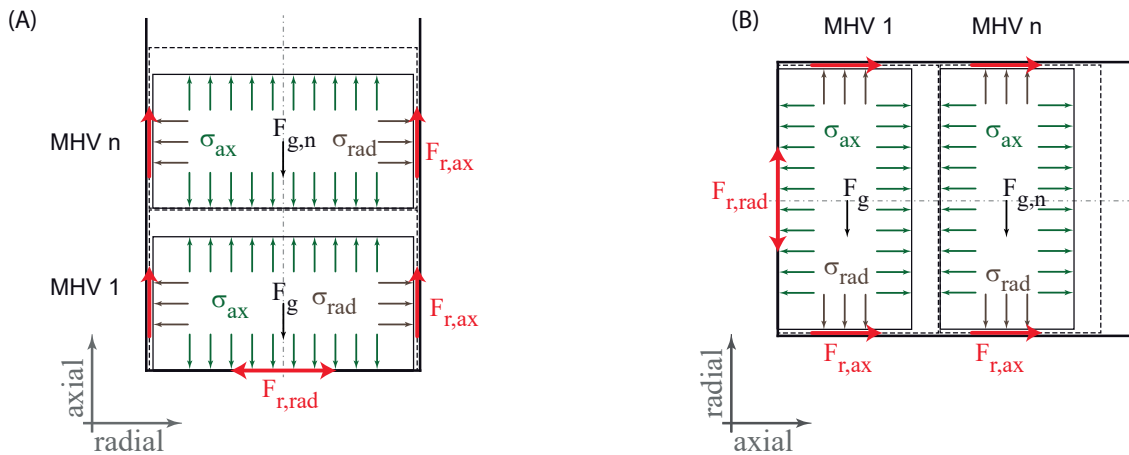
Kapitel 5 sind für diese Betrachtung ebenfalls gültig. So lässt sich zum Beispiel annehmen, dass axiale und radiale Spannungen sich gegenseitig beeinflussen und teilweise ausgleichen. Es ergeben sich weiterhin die folgenden Einflussgrößen von mechanischen Spannungen im Behälter:

- die Eigenschaften des MHV<sup>22</sup> und die sich ergebende Volumenausdehnung,
- die Ausrichtung des Behälters und die damit gerichtete Gewichtskraft  $F_g$ ,
- zur Verfügung gestellter Ausdehnungsraum des MHV,
- die Anordnung des Ausdehnungsraums im Druckbehälter sowie
- die Reibung in axialer Richtung  $F_{r,ax}$  und in radialer Richtung des Behälters  $F_{r,rad}$ .

Schematisch sind diese Kräfte und Spannungen für die vertikale Ausrichtung (A) und die horizontale Ausrichtung des Behälters (B) im Querschnitt in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Reibungskräfte ergeben sich aus den normal zur Bewegungsrichtung wirkenden Kräften und einem materialspezifischen Reibungskoeffizienten ( $\mu_r$ ). Für die vertikale Ausrichtung des Behälters A ergeben sich zwei Flächen, die mit einer normal wirkenden Spannung belastet werden und bei denen eine Relativbewegung des MHV zu Reibung führen kann:

- $F_{r,ax}$ : Nach dem Herstellen des Wandkontakts der MHV kommt es durch die Bewegung des Materials in axialer Richtung zur Reibung mit der Behälterwand. In Abbildung 6.3-A wird angenommen, dass ausreichend Ausdehnungsraum axial über MHV  $n$  zur Verfügung steht. MHV  $n$  kann sich demnach gegen die eigene Gewichtskraft weitgehend ungehindert ausdehnen. MHV 1 muss für die Volumenausdehnung alle über MHV 1

<sup>22</sup>Wie zum Beispiel das Materialsystem und die damit verbundene Ausdehnung des Kristallgitters, die Partikelgröße, die Partikelform, das Agglomerationsverhalten, das Dekrepiationsverhalten, die Form des MHV, die Eigenschaften der Zweitphase, deren Anteil im MHV, der Kontakt zwischen den Partikeln der Zweitphase untereinander und mit dem Metall bzw. Metallhydrid und die Porosität des MHV.



**Abbildung 6.3:** Schematische, nicht quantitative Darstellung von Kräften und Spannungen während der Hydrierung von MHV in vertikaler Ausrichtung (A) und horizontaler Ausrichtung (B). Die dicken durchgezogenen Linien kennzeichnen die Wandung des Druckbehälters, die dünnen Linien den Ausgangsquerschnitt der MHV und die gestrichelten Linien kennzeichnen den Querschnitt nach der Volumenausdehnung der MHV. MHV  $n$  repräsentiert beispielhaft die über/neben MHV 1 angeordneten Verbundwerkstoffe und deren Wirkung über die Höhe/Länge des Reaktors auf MHV 1.

befindlichen MHV bewegen und die entsprechende Reibung überwinden. Die Ausdehnung in axialer Richtung ist teilweise reversibel und dadurch mit Reibungskräften über die Zyklen zu rechnen. Durch das Gleichgewicht zwischen Axialspannung und Radialspannung nimmt von MHV 1 bis MHV  $n$  die radiale Spannung ab. Sie wirkt senkrecht zur Bewegungsrichtung und verringert auch die resultierende Reibungskraft von MHV 1 bis MHV  $n$ .

- $F_{r,rad}$ : Am Behälterboden dehnt sich MHV 1 in radialer Richtung aus. Normal zur Bewegungsrichtung wirkt die axiale Spannung der Hydrierung des MHV ( $\sigma_{ax}$ ), die Gewichtskraft der darüber liegenden  $n$  MHV und die Reibungskraft in axialer Richtung bei Erreichen des Wandkontakts. Bis zum Erreichen des Wandkontakts des MHV wirkt eine Reibungskraft  $F_{r,rad}$  an MHV 1. Die über MHV 1 liegenden MHV vollziehen ebenfalls eine Volumenausdehnung in radialer Richtung. Es wird jedoch angenommen, dass die Hydrierung aller MHV gleich auftritt. Es erfolgt demnach keine Relativbewegung von MHV  $n$  und MHV 1. Damit kommt es auch zu keiner Reibung in radialer Richtung. Nach Herstellung des Wandkontakts ist keine makroskopische Bewegung des MHV möglich. Die Reibung  $F_{r,rad}$  ist somit vernachlässigbar.

Die horizontale Ausrichtung des Behälters birgt den Vorteil, dass die Volumenausdehnung in axialer Richtung des MHV an der Stirnfläche<sup>23</sup> des Reaktors nicht gegen die Gewichtskraft der anderen MHV erfolgt. Es muss lediglich die Reibung  $F_{r,ax}$  überwunden werden. Die Gewichtskraft jedes einzelnen MHV ist bei horizontaler Ausrichtung normal zur axialen Bewegungsrichtung gerichtet und nimmt Einfluss auf die Reibungskraft. Da der Reibungskoeffizient in die Berechnung der Reibungskraft ( $F_r = F_{Normal} \cdot \mu_r$ ) einfließt, sollte im Vergleich zur vertikalen Ausrichtung nur ein Bruchteil der Gewichtskraft die radiale Ausrichtung begrenzen.

Bei Verteilung des Ausdehnungsraums zwischen den einzelnen MHV wie in Abbildung 6.2 B und D gezeigt, wird ausgenutzt, dass die einzelnen MHV kaum von den benachbarten MHV beeinflusst werden. Bei vertikaler Ausrichtung (B) lässt sich nicht verhindern, dass die Gewichtskraft der MHV der Ausdehnung des MHV 1 entgegenwirkt. Die Wandreibung

<sup>23</sup>Der Boden des vertikal ausgerichteten Reaktors entspricht bei horizontaler Ausrichtung der Stirnfläche des Reaktors.

**Tabelle 6.1:** Wirkung der Gewichtskraft  $F_g$  von MHV (TiMn-bas.,  $\rho \approx 4 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $r = 0,1 \text{ m}$ ,  $r/h = 1$ ) im vertikal ausgerichteten Wasserstoffspeichersystem (MHV-Nummer:  $i$ , Anzahl bzw. Höhe des Stapels:  $n = 15$  MHV, Erdbeschleunigung  $g$ ).

$i$	$n$	$F_g = \rho \cdot V_{\text{MHV}} \cdot g$ [N]	$F_{g,n}(i) = (n - i) \cdot F_g$ [N]	$\sigma_g = h_{\text{MHV}} \cdot \rho \cdot g$ [MPa]	$\sigma_{g,n}(i) = (n - i) \cdot h_{\text{MHV}} \cdot \rho \cdot g$ [MPa]
1	15	123	1726	0,004	0,06
5	15	123	1233	0,004	0,04
10	15	123	616	0,004	0,02
15	15	123	0	0,004	0,00

muss jedoch nur für den jeweils bewegten MHV berücksichtigt werden. Bei horizontaler Ausrichtung des Druckbehälters und zeitgleich verteiltem Ausdehnungsraum (D) wirkt auf den jeweiligen MHV im unhydrierten Zustand nur seine eigene Gewichtskraft. Bei der Hydrierung und der einsetzenden Volumenänderung wirkt nur die durch die Gewichtskraft entstehende Reibung der Volumenänderung entgegen.

Mit den Ergebnissen der Charakterisierung der Eigenschaften der Verbundwerkstoffe in Kapitel 4 lassen sich Gewichtskräfte für ein beispielhaftes Speichersystem berechnen und abschätzen, ob der Einfluss der Gewichtskraft und der verursachten Spannungen signifikant ist. Tabelle 6.1 enthält wirkende Gewichtskräfte für die vertikale Ausrichtung eines Speichersystems. Der berechnete Speicher enthält 15 gestapelte MHV mit einseitigem, oberhalb der MHV angeordnetem Ausdehnungsraum. MHV 1 am Boden des Speichers wird von den darüber liegenden MHV belastet ( $F_{g,n}(i = 1)$ ). Die resultierende mechanische Spannung beträgt maximal 0,06 MPa am MHV 1 und ist verglichen mit der Wirkung des Gasdrucks (1 bis 10 MPa) oder den mechanischen Spannungen bei Einschränkung der Volumenausdehnung der Verbundwerkstoffe ( $\approx 10 \text{ MPa}$ ) gering. Die Spannung  $\sigma_{g,n}(i)$  sinkt mit der Höhe des Stapels ( $\sigma_{g,n}(i) = (n - i) \cdot \rho \cdot h \cdot g$ ) und ist somit anisotrop. Bei horizontaler Ausrichtung eines Speichers hat die Gewichtskraft anderer MHV keinen direkten Einfluss. Indirekt ist dieser vorhanden, wenn der Ausdehnungsraum einseitig angeordnet ist und die Ausdehnung der MHV eine Bewegung des Speicherbetts in Richtung des Freivolumens verursacht. Die Gewichtskraft wirkt hier auf die projizierte Fläche  $d \cdot h$  und erzeugt eine Spannung  $\sigma_g = \rho \cdot \pi \cdot r \cdot g \cdot 0,5$ . Die Gewichtsspannung eines einzelnen MHV ist, im Vergleich zum Beispiel in Tabelle 6.1, 0,006 MPa. Die erneut geringe Größenordnung der durch die Gewichtskraft verursachten Spannungen zeigt, dass Spannungen durch Gasdruck und durch die Einschränkung der Volumenausdehnung dominieren. Nicht vernachlässigt werden dürfen allerdings die Folgen der Wirkung der Gewichtskraft auf einzelne Pulverpartikel. Sedimentationen und Ansammlungen feiner Partikelfractionen können hohe Spannungen durch eine lokal unzureichende Volumenausdehnung verursachen. Die Partikelmigration und Partikelsedimentation wird in den folgenden Abschnitten noch genauer diskutiert.

Die meist allgemeinen Betrachtungen dieses Abschnitts sind ohne experimentelle Daten nur qualitativ auf reale Systeme übertragbar. Die Abhängigkeiten und die teilweise erfolgte Verallgemeinerung der Variablen muss trotzdem beachtet werden. Folgende Punkte sind für reale Speichersysteme von Relevanz:

- Die mechanischen Eigenschaften der MHV sind unbekannt und nur ex-situ messbar. Sie sind abhängig vom Hydrierungsgrad, vom gegebenen Freivolumen ( $\zeta \cdot h$ ) und der sich ergebenden Volumenänderung. Die Eigenschaften ändern sich im Verlauf der Zyklierung.

- Die Volumenausdehnung und die Kräfte bei Einschränkung der Ausdehnung der MHV sind materialabhängig und spezifisch für jede Materialkombination.
- Hy-/Dehydrierungsfronten und die Volumenausdehnung können in großen Speichersystemen starke Inhomogenitäten hervorrufen. So ist zum Beispiel ein Verkannten der MHV möglich. Entstehende thermische Gradienten können lokal zu anderen material-spezifischen Eigenschaften führen.
- Es ergibt sich durch die Volumenausdehnung der MHV ein Wandkontakt, der vom Freivolumen und der Zusammensetzung der MHV abhängt. Der Wandkontakt kann vom Hydrierungsgrad und auch von der Be- und Entladegeschwindigkeit beeinflusst werden.
- Bei Wandkontakt muss die Reibung detaillierter betrachtet werden. Die Unterscheidung zwischen Haft- und Gleitreibung ist bisher vernachlässigt. Reibungskoeffizienten für den hydrierten/teilhydrierten und unhydrierten Zustand der MHV sind unbekannt.

In den folgenden Abschnitten werden die identifizierten Details für die Anwendung genauer untersucht und diskutiert: Die Verteilung des Ausdehnungsraums, die Orientierung des Druckbehälters und die Alterung der MHV wurden als sehr wichtige Komponenten ausgewählt. Zeitgleich werden Möglichkeiten diskutiert, die Belastungen der Behälterwand zu minimieren und die Speicherdichten zu maximieren.

## 6.2 REAKTORAUSRICHTUNG UND POSITIONIERUNG DES AUSDEHNUNGSRAUMS

Im letzten Abschnitt wurde diskutiert, dass die Ausrichtung des Reaktors und die Positionierung des Ausdehnungsraums zwei sehr wichtige Faktoren für die Übertragung von Kräften auf den Verbundwerkstoff und den Reaktor selbst sind. Am TiMn<sub>2</sub>-basierten Materialsystem wurden diese zwei Faktoren mittels in-situ Neutronenradiographie untersucht und erneut Folgen für den Reaktor abgeleitet.

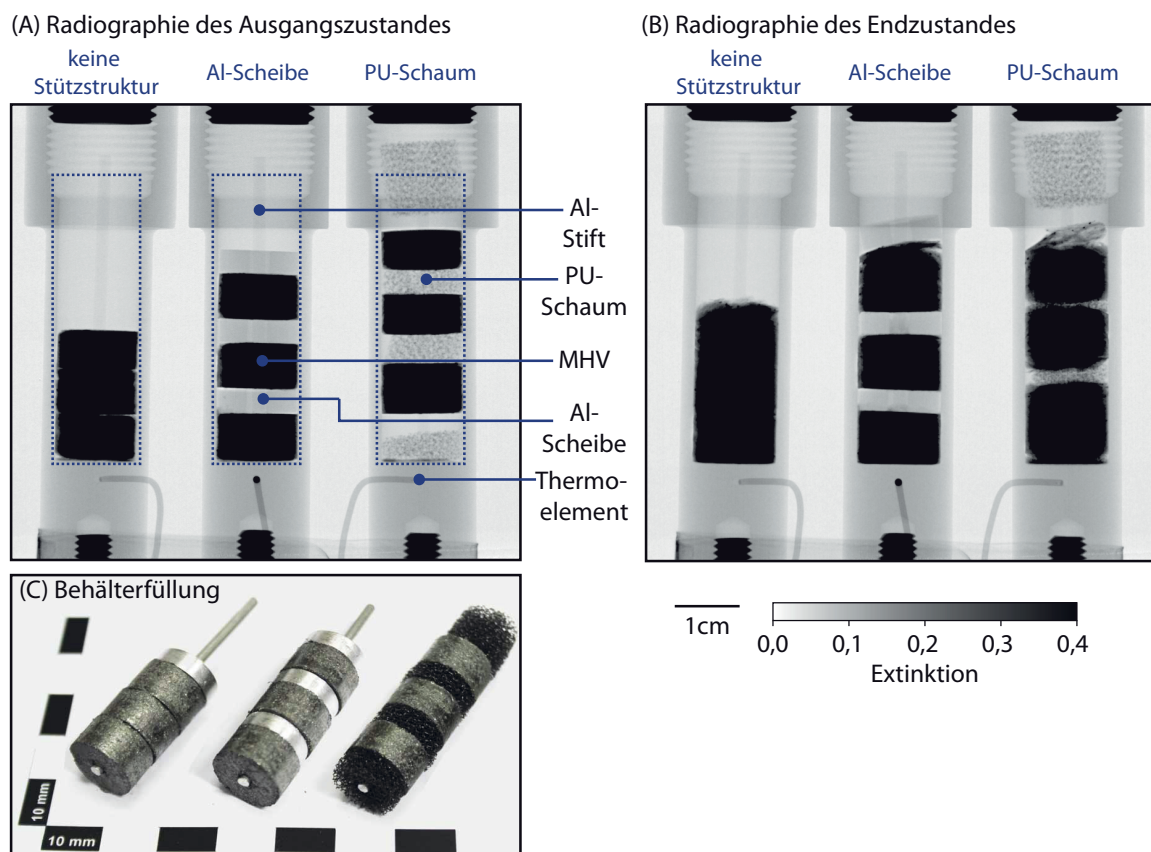
### 6.2.1 VERTIKALE AUSRICHTUNG

Abbildung 6.4 zeigt die Radiographie einer vertikalen Anordnung von Druckbehältern, die mit MHV und unterschiedlichen Stützelementen gefüllt sind. Alle Behälter sind im Inneren mit einem Al-Stift ausgestattet, der einen Platzhalter im Zentrum der MHV, wie zum Beispiel einen Sintermetallfilter zur Gaseinleitung und Filterung, simuliert. Der Stift begrenzt das Volumen des durchbohrten MHV und verhindert ein Zuschwellen der Bohrung. Der linke Behälter enthält drei gestapelte MHV ohne zusätzliche Stützstrukturen. Die MHV können sich frei in axialer Richtung ausdehnen. Der mittlere Reaktor enthält zusätzlich Al-Scheiben zwischen den MHV zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Systems und zur Stabilisierung der MHV. Der rechte Reaktor enthält zwischen den MHV einen Polyurethan-Schaum (PU-Schaum), der einen definierten Ausdehnungsraum jeweils ober- und unterhalb des MHV zur Verfügung stellt. In Ergänzung zum Ausgangszustand (A) und Endzustand (B) in Abbildung 6.4 zeigt Abbildung 6.5 die Bedingungen der Hydrierung (A) und die Radiographien (B). Die Radiographien enthalten jeweils Ausschnitte der einzelnen Behälter, die in Abbildung 6.4-A gekennzeichnet sind.

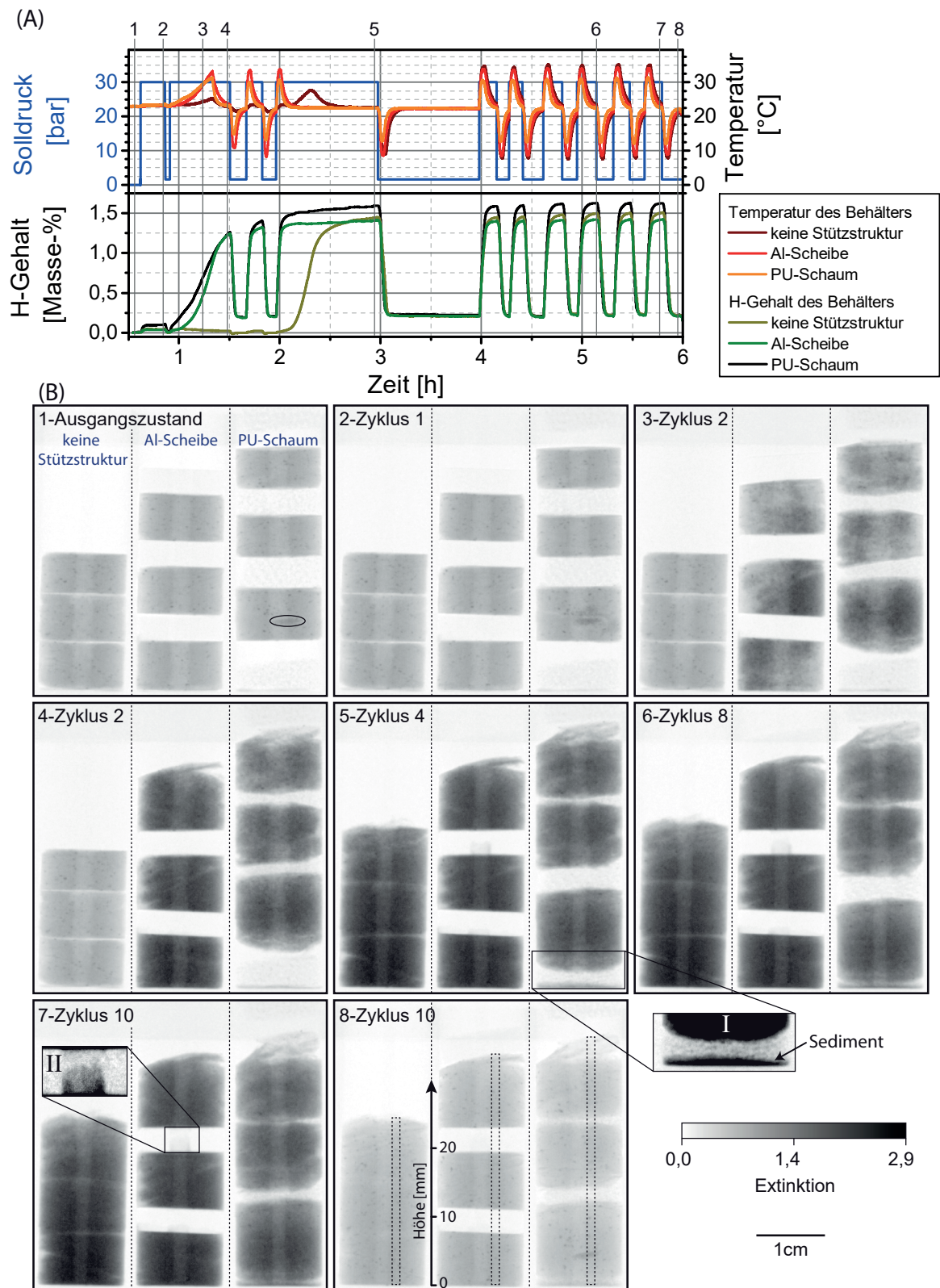
Im Ausgangszustand (B-1, vor erster H<sub>2</sub> Einleitung) zeigen die MHV örtlich einzelne stärker schwächende Bereiche (Markierung). Diese könnten entweder Bereiche geringer Porosität und damit hoher Dichte sein oder eine andere elementare Zusammensetzung haben. Der Vergleich der Schwächungskoeffizienten des Materials lässt allerdings keinen eindeutigen



Rückschluss auf die Zusammensetzung der Partikel zu (siehe Tabelle A.1). Nach erster Wasserstoffeinleitung beginnt die Wasserstoffabsorption (B-2). Die Aktivierung scheint zufällig verteilt und breitet sich von Zyklus zu Zyklus über alle MHV aus (B3 bis B-5). Bereits nach diesen wenigen Zyklen kommt es zu ersten Sedimentationen dekrepitierter und abgelöster Partikel. Das hydrierte Sediment ist im Detail 1 in B-5 mit geänderten Kontrasteinstellungen sichtbar. Der durch die fortschreitende Dekrepitation gebildete feine Feststoffanteil folgt neben der Schwerkraft auch der Gasströmung. Abgelagerte migrierte Partikel sind in den Bohrungen der Al-Scheiben im mittleren Behälter in B6, B7 erkennbar und im Detail II hervorgehoben. Ein Gradient entgegengesetzt zur wirkenden Schwerkraft verdeutlicht den Partikeltransport mit dem ausströmenden Gas. Der Zustand nach zehn Zyklen in B-8 und Abbildung 6.4-B zeigt deutliche Strukturveränderungen. Die unterschiedlichen Kontraste zeigen die Schwächung des Neutronenstrahls in Durchstrahlungsrichtung und damit die Änderung der Dichte bei gleicher Probengeometrie und Zusammensetzung. Um diese Unterschiede zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 6.6 die mittlere Extinktion in Abhängigkeit der Höhe für einen ausgewählten Bereich der Strukturen (siehe Markierung in B-8), für den Ausgangszustand (B-1) und den dehydrierten Zustand des zehnten Zyklus (B-8). Alle MHV zeigen im Ausgangszustand eine ähnliche Schwächung und damit ähnliche Dichten. Die Grenzen zwischen den MHV sind in A durch die Minima zu erkennen. In B und C sind die MHV durch Füllstücke voneinander getrennt. Diese sind durch geringe Extinktionen (Al-Mg-Legierung) im Diagramm sichtbar. Die oberen MHV in A und B konnten frei expandieren

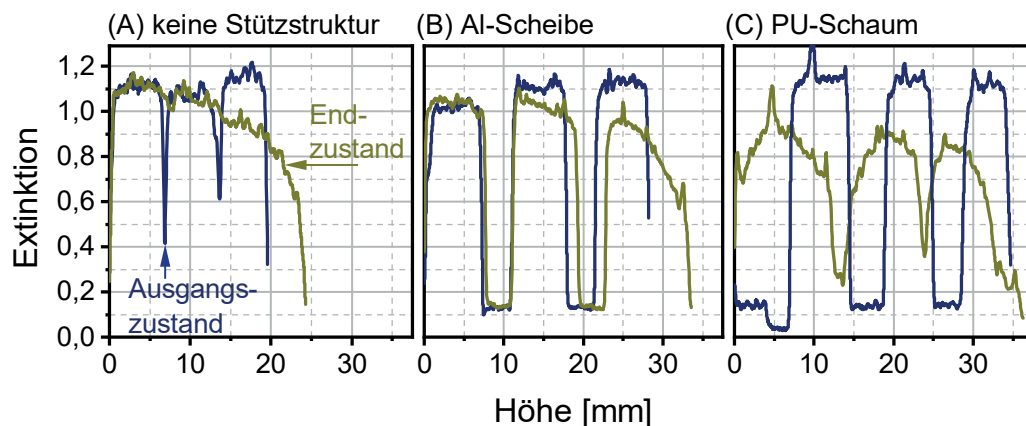


**Abbildung 6.4:** Radiographie von vertikal angeordneten Behältern mit MHV und unterschiedlichen Stützstrukturen im Ausgangszustand (A) und Endzustand nach zehn Wasserstoffabsorptionen und Wasserstoffdesorptionen (B). Teilabbildung C zeigt die Füllung der Behälter mit MHV ohne Stützstruktur (links), mit Al-Scheiben (mitte), mit PU-Schaum (rechts) zwischen den MHV. Die drei Druckbehälter sind über eine Wasserstoffleitung verbunden und werden mit gleichem Gasdruck versorgt.



**Abbildung 6.5:** Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) von gestapelten MHV (links), gestapelten MHV mit Al-Füllkörpern (mitte) und gestapelten MHV mit verteiltem Ausdehnungsraum (Platzhalter PU-Schaum, rechts) in vertikaler Reaktorausrichtung. Die Details I und II sind Ausschnitte der Radiographien mit angepassten Kontrasteinstellungen zur Darstellung sedimentierter Partikel (I) und migrierter Partikel (II). **Video 6** auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.

und zeigen die geringste Schwächung und damit die geringste Dichte beziehungsweise die geringste Wasserstoffkonzentration am Ende der Zyklierung. In den Radiographien lassen sich bereits erste instabile Bereiche, Risse und abgehobene Fragmente der MHV erkennen. In der Anwendung würden diese Bereiche den Kontakt zur Behälterwand verlieren und durch Kontaktwiderstände die effektive Wärmeleitfähigkeit senken. Weiterhin verhindern instabile MHV mit zerstörtem Graphitnetzwerk weniger die Partikelmigration. Im Gegensatz zu den oberen MHV zeigen die unteren MHV eine höhere Stabilität. Auf die MHV wirkt die Gewichtskraft der darüber liegenden Elemente stabilisierend. Die Reibung mit der Behälterwand aller MHV muss bei der axialen Volumenausdehnung überwunden werden. Da beide Kräfte der Volumenausdehnung entgegen wirken, stabilisieren sie den MHV im Randbereich zur Behälterwand. Diese über den Querschnitt nicht homogene Stabilisierung führt zu einer Aufwölbung der MHV im Zentrum. Die Al-Füllstücke, die im mittleren Reaktor benutzt wurden, stützen zusätzlich die axialen Flächen des MHV und verhindern ein Aufbrechen. Die Grenzen der MHV sind sehr definiert und es sind keine instabilen Bereiche zu erkennen. Die stabilen MHV verhindern, dass es zu einer Verdichtung des Materials über die Ausgangsdichte hinaus kommt. In der Vergangenheit wurde an Pulverschüttungen eindrucksvoll gezeigt, dass durch die fortschreitende Dekrepitation und die Sedimentation feiner Partikelfractionen eine Verdichtung des Materials am Boden des Behälters erfolgt [161, 184, 185]. Es kommt in der Folge zu einer Krafteinleitung auf die Behälterwand. Deformationen oder gar das Bersten des Behälters sind möglich. Die sedimentations- bzw. migrationsbasierte Verdichtung kann beim Einsatz von MHV daher ausgeschlossen werden. Eine inhomogene Kraftwirkung auf die Behälterwand ist dennoch möglich, wenn die MHV-Dichte sich durch unterschiedliche Volumenausdehnungen der MHV ungleichmäßig ändert. Eine homogene Belastung der Behälterwand wäre für den Reaktorbau von Vorteil. Die mit verteiltem Ausdehnungsraum eingebauten MHV (in Abbildung 6.6 rechts) zeigen, dass die Dichteabnahme über den gesamten Verbundwerkstoff verteilt ist und keine Dichtegradienten vorliegen. Die Stirnflächen der MHV sind jedoch instabil, sodass eine Sedimentation erfolgen kann. Eine Kombination aus Elementen, die Volumen für die Ausdehnung bereitstellen und die Stirnflächen stabilisieren, wäre eine Lösung, Partikelmigration zu verhindern und eine homogene Volumenexpansion zu erreichen.



**Abbildung 6.6:** Extinktion der vertikal gestapelten MHV ohne Stützstruktur (A), mit Al-Scheiben zwischen den MHV (B) und mit PU-Schäumen zwischen den MHV (C). Aufgetragen wurde die Extinktion über die Höhe der Struktur. Der dargestellte Bereich gleicher durchstrahlter Länge ist in Abbildung 6.5-B-8 markiert.



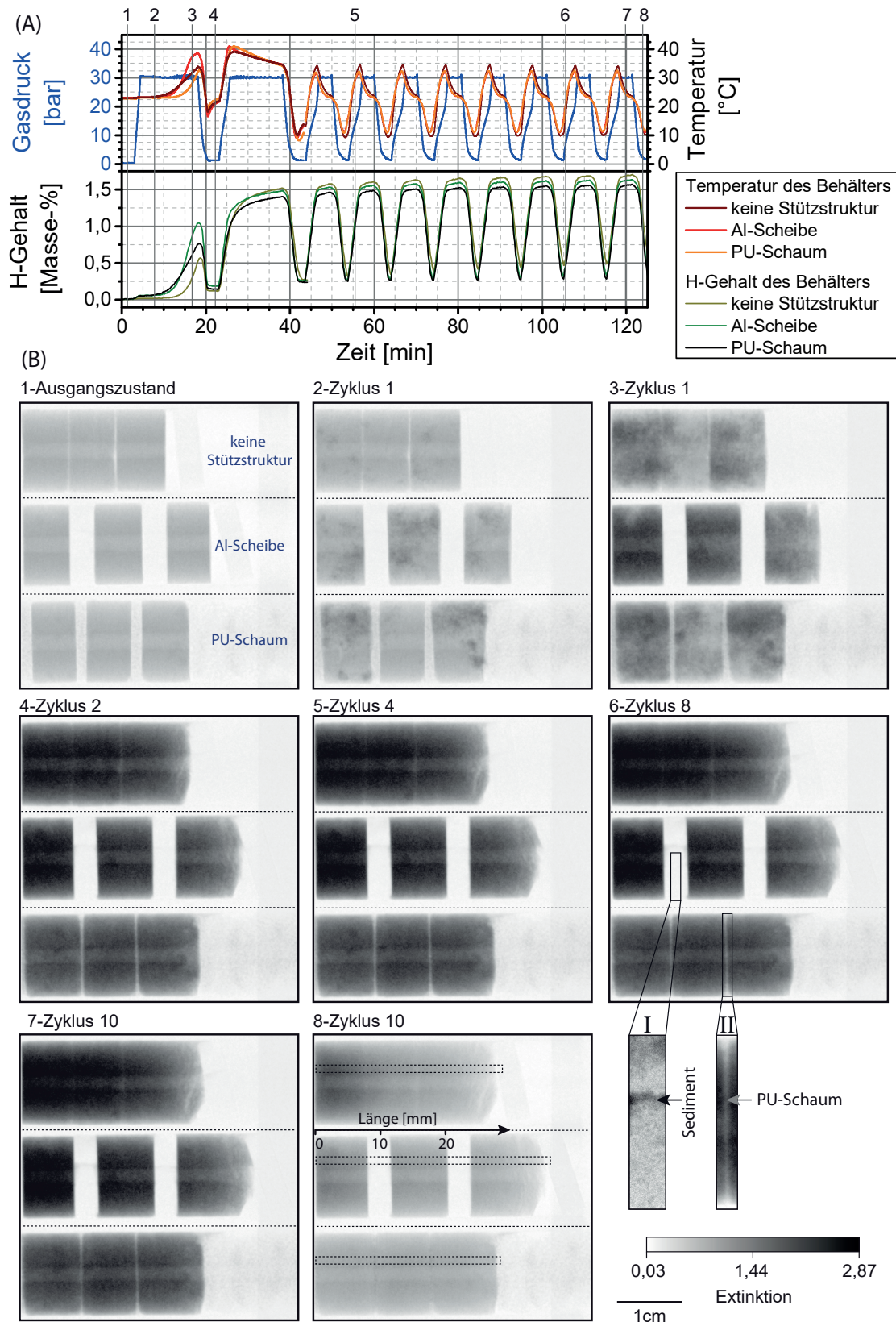
## 6.2.2 HORIZONTALE AUSRICHTUNG

Im letzten Abschnitt wurden bereits Dichtegradienten bei vertikal ausgerichteten Behältern mit einer Speicherhöhe von wenigen Zentimetern gezeigt. Die Gewichtskraft und die Wandreibung eines größeren Speicherbetts kann speziell für hohe vertikal ausgerichtete Speicher Folgen haben, da auf den unteren MHV die summierte Gewichtskraft der darüberliegenden MHV lastet und der Volumenexpansion entgegenwirkt. Eine entsprechende Gegenkraft wird vom MHV aufgebracht und in die Raumrichtungen emittiert. Bei horizontaler Ausrichtung des Behälters verteilt sich die Gewichtskraft auf der Behälterwand. Jeder MHV erfährt in radialer Richtung lediglich seine eigene Gewichtskraft (siehe Abbildung 6.3). In axialer Richtung des Behälters muss die Reibung der MHV mit der Behälterwand überwunden werden, um die Volumenausdehnung des MHV zu erreichen.

Zur Untersuchung wurden erneut in-situ Neutronenradiographien von MHV mit unterschiedlichen Stützstrukturen in horizontaler Ausrichtung durchgeführt. Im Vergleich<sup>24</sup> zu Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse der horizontalen Ausrichtung in Abbildung 6.7 enthalten. Wie zu Beginn bei den vertikal ausgerichteten Proben, zeigen die MHV in B-1 eine homogene Schwächung des Neutronenstrahls und damit eine homogene Massenkonzentration. Im ersten Zyklus (B-2 und B-3) zeigen alle MHV eine deutliche Wasserstoffaufnahme, die zufällig verteilt über die MHV beginnt. Im zweiten Zyklus erreichen alle MHV eine Wasserstoffkonzentration von 1,4 Masse-%  $H_2$ . Bereits in Zyklus 8 ist auch für die horizontal ausgerichteten Behälter eine deutliche Partikelmigration durch den Gasstrom zu erkennen (Detail I). Der PU-Schaum wurde im Verlauf der Zyklen stark komprimiert und ist durch geringe Kontrastunterschiede in Detail II in B-8 zu erkennen. Die frei expandierenden MHV auf der rechten Seite der Abbildung zeigen eine gute Stabilität. Im Vergleich mit den MHV, die durch Al-Scheiben und PU-Schäume stabilisiert wurden, zeigen sie allerdings erste Aufwölbungen und undefiniere Grenzflächen.

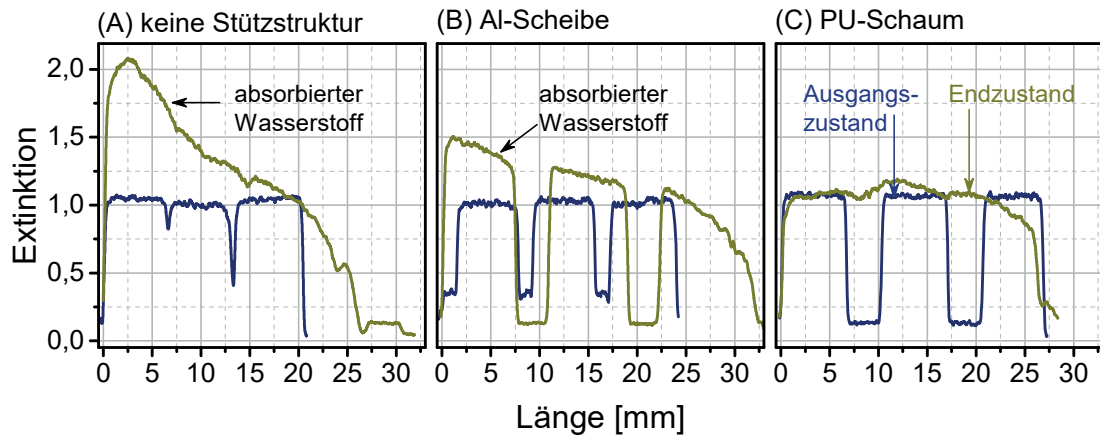
Die Extinktion der MHV nach zehn Zyklen für gleiche durchstrahlte Längen (gekennzeichnet in B-8) sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Im Gegensatz zu den im letzten Abschnitt vertikal ausgerichteten MHV, zeigen die hier dargestellten MHV nach zehn Zyklen eine höhere Extinktion als im Ausgangszustand. Die Ab- und Desorptionszeiten wurden für dieses Experiment gekürzt, um in gleicher Messzeit eine größere Zyklenzahl bewerten zu können. Das führt dazu, dass am Ende des Zyklus zehn kein Gleichgewicht vorliegt, sondern noch Wasserstoff im MHV enthalten ist. Durch den hohen Massenschwächungskoeffizienten von Wasserstoff sind bereits geringste Mengen detektierbar. Es lassen sich dennoch qualitative Aussagen über Dichte und Expansionsverhalten ableiten. Teilabbildungen A und B zeigen die Extinktion der MHV, die in den einseitig verteilten Ausdehnungsraum vor dem Gaseingang rechts expandieren mussten. Diese sind vergleichbar mit Teilabbildungen A und B in Abbildung 6.6 bei vertikaler Ausrichtung. Bei langer Desorptionszeit zeigten diese MHV den gleichen Extinktionsverlauf über die Höhe der MHV. Die Al-Scheiben wirken lediglich als Abstandshalter. Die Behälter sind in beiden Experimenten mit der gleichen Gasleitung verbunden, sodass in allen Behältern die gleichen Bedingungen vorliegen. Bei Übertragung dieser Erkenntnisse auf Abbildung 6.8 und der Annahme, dass die horizontal ausgerichteten MHV in A und B die gleiche Dichte aufweisen, wird deutlich, dass die unterschiedlichen maximalen Extinktionen (in A 2,1; in B 1,5) unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen darstellen. Energie- oder

<sup>24</sup>Die MHV wurden mit den gleichen Parametern hergestellt: 5 Masse-% ENG und 75 MPa Pressdruck. Die Hydrierung/Dehydrierung wurde unter 30/1,5 bar und bei Raumtemperatur durchgeführt. Prozessbedingt mussten die Zykluszeiten angepasst werden.



**Abbildung 6.7:** Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) von horizontal gestapelten MHV und unterschiedlichen Stützstrukturen (PU-Schaum und Al-Scheiben). Die Details I und II sind Ausschnitte der Radiographien mit angepassten Kontrasteinstellungen zur Darstellung migrierter Partikel (I) und des kompaktierten PU-Schaums (II). **Video 7** auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.





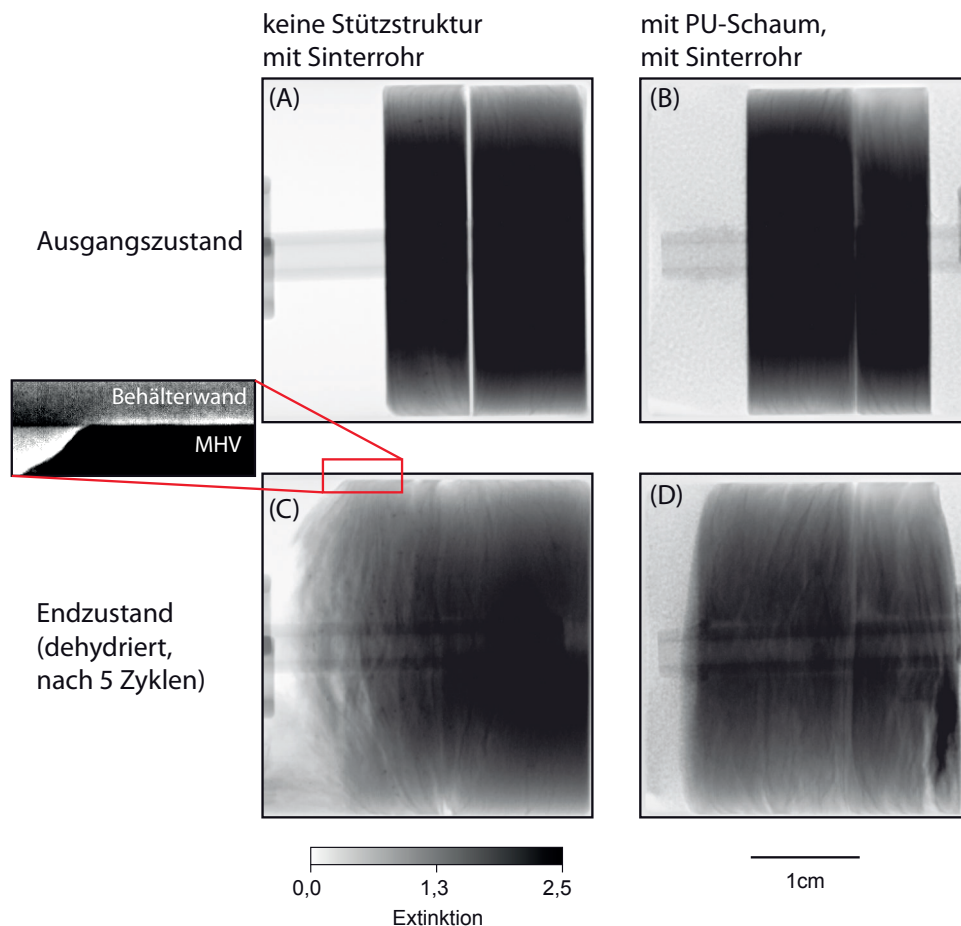
**Abbildung 6.8:** Extinktion der horizontal gestapelten MHV ohne Stützstruktur (A), mit Al-Scheiben zwischen den MHV (B) und mit PU-Schäumen zwischen den MHV (C). Aufgetragen wurde die Extinktion über die Höhe der Struktur. Der dargestellte Bereich gleicher durchstrahlter Länge ist in Abbildung 6.7-B-8 markiert.

Stofftransportlimitierungen<sup>25</sup> sind die Ursache. Auf die gesamte Höhe der Struktur bezogen erfahren die MHV in A die höchste Wärmequellendichte bei der Wasserstoffabsorption, da weder Scheiben noch Schäume die Struktur unterbrechen. So muss auch bei der Desorption die Wärme zugeführt werden. Teilabbildung B enthält neben den MHV auch die Al-Füllstücke, die latente Wärme aufnehmen können und weiterhin Wärme sehr gut leiten. Das Resultat ist, dass die Wärme dem Reaktionszentrum besser zugeführt wird, die MHV weniger stark unterkühlen und die Desorption damit begünstigt wird. Als Folge kann der Prozess insgesamt schneller ablaufen.

Der PU-Schaum zur Verteilung des Ausdehnungsraums wurde in den Behälter in Abbildung 6.8-C mit den MHV eingesetzt. Durch den verteilten Ausdehnungsraum und die gleichmäßige Füllung dieser Bereiche kommt es zu einer gleichmäßigen Änderung der Extinktion. Die Wasserstoffdesorption erfolgt homogen. Über die Länge der MHV sind kaum Unterschiede erkennbar. Trotz Füllung der reservierten Ausdehnungsräume durch den MHV sinkt die Extinktion nicht unter den Ausgangswert. Es muss also auch hier ein geringer Wasserstoffanteil vorhanden sein. Beim Vergleich der Abbildung 6.5 bis Abbildung 6.8 zeigt sich, dass speziell der Einsatz von verteiltem Ausdehnungsraum bei horizontaler Behälterausrichtung sehr homogene MHV erzeugt. Die Verteilung des Ausdehnungsraums bei horizontaler Ausrichtung ermöglicht dem MHV, sich ungehindert auszudehnen. Die horizontale Ausrichtung verhindert wirkungsvoll die Partikelsedimentation über die Länge des Reaktors. Eine Migration feiner Partikelfractionen ( $<5\ \mu\text{m}$ ), die durch die Dekrepitation entstehen, lässt sich leider nicht vollständig verhindern.

In realen Speichern lässt sich die Partikelmigration aus dem Reaktor heraus durch interne Filterelemente verhindern. Gesinterte poröse Edelstahlrohre bieten die Möglichkeit, zentral einen Gaseintrag zu realisieren und zeitgleich einen Partikelaustrag durch eine definierte Porengröße zu verhindern. Abbildung 6.9 zeigt die Radiographien von horizontal angeordneten MHV vor (A, B) und nach der Zyklierung (C, D). Die MHV mit einem initialen Durchmesser von 39 mm sind in A und C ohne eine Stützstruktur direkt am Ende des Behälters eingesetzt. In B und D ist neben den MHV ein PU-Schaum zur Verteilung des Ausdehnungsraums vorhanden. Nach fünf Zyklen zeigen sich bereits deutliche Änderungen in der Struktur der MHV. Durch

<sup>25</sup> Stofftransportlimitierungen werden in diesem Experiment ausgeschlossen, da für diese MHV-Konfiguration (5 Masse-% ENG und 75 MPa Pressdruck) sehr hohe Gaspermeabilitäten in radialer Richtung vorliegen, die MHV gebohrt wurden und ein Al-Stift die Bohrung offen hält. Unterabschnitt 2.2.1 enthält weitere Informationen und Abschätzungen zum Einfluss der Stofftransportlimitierung.



**Abbildung 6.9:** Radiographien von horizontal angeordneten frei expandierenden MHV (A, C) und durch PU-Schäume beidseitig gestützte MHV (B, D).

die Reibung mit der Behälterwand zeigen alle MHV in Richtung des Ausdehnungsraums eine bauchige Aufwölbung. Die Reibung mit der Behälterwand verhindert die gleichmäßige Ausdehnung. Bei steigendem Durchmesser der MHV steigt auch die wirkende Spannung ausgehend von der Gewichtskraft (siehe Abschnitt 6.1 auf Seite 95). Die Spannung durch die Gewichtskraft ist gering, nimmt durch die normale Orientierung zur Bewegungsrichtung jedoch direkt Einfluss auf die Wandreibungskraft. Da in diesem Experiment großzügiger Ausdehnungsraum gewährt wurde, sollten Spannungen durch die Volumenausdehnung ebenfalls sehr gering sein. Der Ausschnitt in Abbildung C zeigt den für die Reibung notwendigen Wandkontakt. Durch den Wandkontakt ist der Wärmetransfer vom MHV zur Behälterwand garantiert. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Stirnfläche des linken MHV aufbricht und ganze Stücke ausgebrochen sind. Das Sediment bildet sich am Boden des Behälters vor dem MHV. Würde die Zyklisierung ohne Filterelemente weitergeführt werden, würden sich Partikel im gesamten Speicher, den Rohrleitungen und den Ventilen verteilen. Absperrarmaturen sind anfällig gegen Verschmutzungen mit Metallpartikeln. Es käme zu einer Verschmutzung der Dichtung oder des Dichtungssitzes und anschließend zu Leckagen.

Der beidseitig aufgeschobene PU-Schaum auf dem Sinterrohr in B und D erzeugt eine leichte Rückstellkraft, da die Oberfläche des Sinterrohres rau ist und der Schaum gut auf dem Rohr haftet. Das Resultat in Teilabbildung D ist ein zu diesem Zeitpunkt vollkommen stabiler MHV, der keine Risse enthält und kein Sediment gebildet hat. Der Vergleich der Struktur der MHV nach der Zyklisierung mit den unterschiedlichen Durchmessern zeigt, dass mit steigendem Durchmesser die Stabilität der Stirnfläche der MHV bei freier Expansion abnimmt.

## 6.3 STRUKTURELLE ALTERUNG DER VERBUNDWERKSTOFFE UND AUSWIRKUNGEN AUF DAS SPEICHERSYSTEM

### 6.3.1 ALTERUNG BEI FREIER EXPANSION

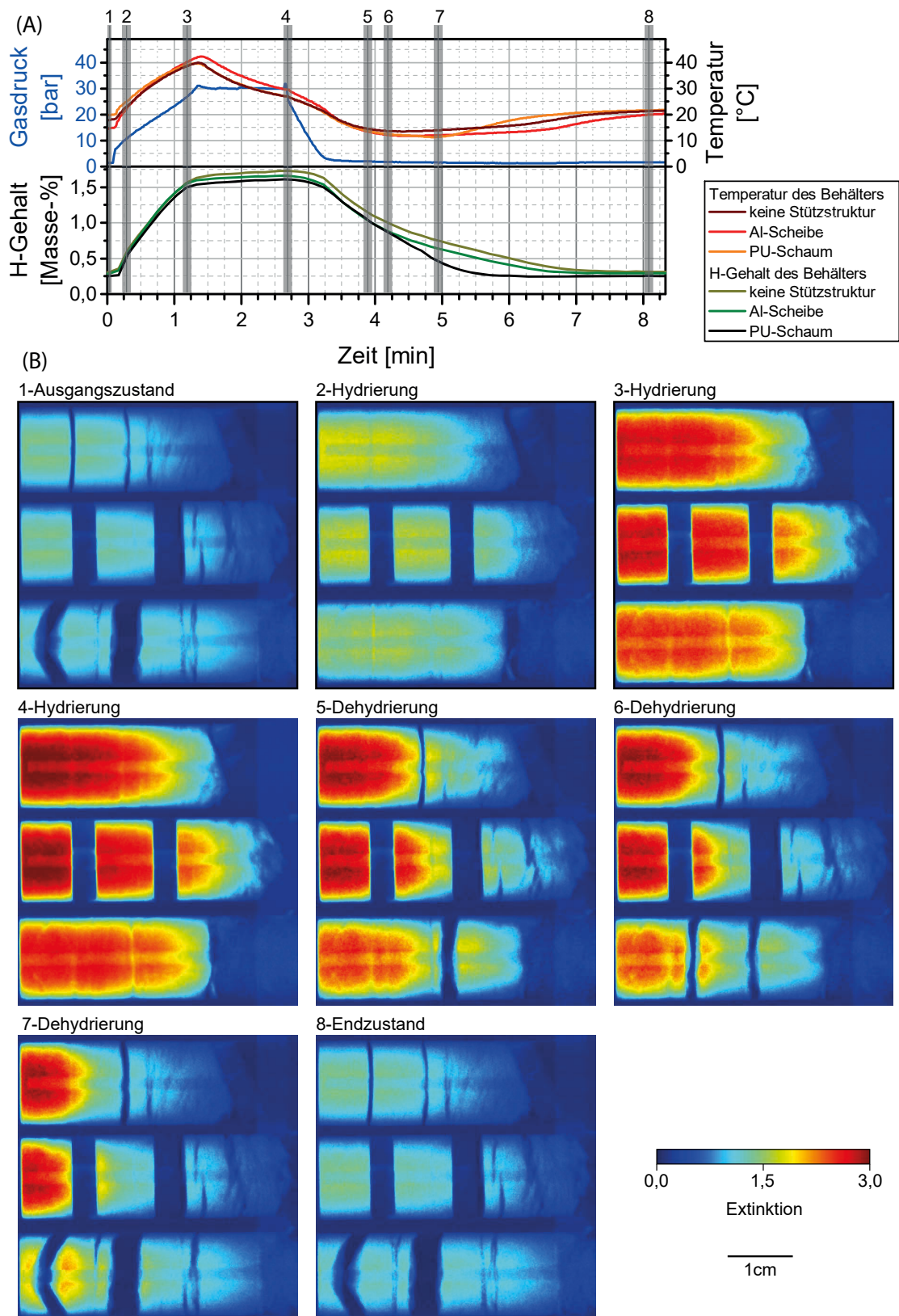
Die Zyklenstabilität der horizontal ausgerichteten MHV mit unterschiedlichen Stützstrukturen aus Abbildung 6.7 wurde über weitere dreißig Zyklen getestet. Drastische Bedingungen während der Zyklierung (schneller Druckauf- und -abbau) führen zu einer starken Belastung der MHV und einer schnellen Alterung. Zyklus 39 ist in Abbildung 6.10 dargestellt und zeigt einen Ausschnitt des Alterungstests. Zu Beginn des Zyklus liegen alle MHV im dehydrierten Zustand vor (B-1). Die absolvierten Zyklen haben deutliche Schäden an den MHV hinterlassen. Die äußeren MHV, die sich mit geringster Gegenkraft ausdehnen konnten, sind aufgefüchert und wenig stabil. Die MHV, die mit dem PU-Schaum stabilisiert wurden, sind aufgerissen und im gesamten Behälter verteilt. Da die Risskanten sehr definiert abgebildet werden konnten, muss die Struktur des MHV vor und hinter dem Riss intakt sein<sup>26</sup>. Sobald die Gaseinleitung in B-2 beginnt, kommt es zu einer schnellen Druckerhöhung. Dem Druckgradienten folgend, bewegen sich alle MHV in Richtung des Behälterbodens auf der linken Seite der Abbildung. 60 s später zeigt Teilabbildung B-3 das Erreichen des maximalen Gasdrucks bei einem Hydrierungsgrad von über 90 %. Augenscheinlich wurden die MHV in B-3 und B-4 wieder an ihren ursprünglichen Platz im Behälter geschoben. In B-5, B-6 und B-7 wird der Gasdruck gesenkt und die Dehydrierung der MHV eingeleitet. Die MHV-Bewegung erfolgt erneut in Richtung des Druckgradienten. Die Beweglichkeit der MHV ist sehr unterschiedlich. Die äußeren stark aufgefiederten MHV haben viel von ihrer Struktur verloren. Die Fragmente bewegen sich im Gasstrom. Die hinteren MHV der oberen Behälter ohne Stützstruktur und mit Al-Scheibe bewegen sich kaum, da die Reibungskraft als normal zur Radialspannung und Gewichtskraft wirkende Komponente der Ausdehnung entgegenwirkt. Im Gegensatz dazu zeigen die MHV im unteren Behälter eine sehr hohe Beweglichkeit. Die MHV konnten sich initial in die verteilten Freiräume ausdehnen und änderten ihre Dichte gleichmäßig. Die radial entwickelte Spannung ist sehr gering und daher auch die entstehende Wandreibung. Als Folge ist die MHV-Aufreihung leicht beweglich und folgt dem Druckgradienten beim Gastransport. Bei technischen Reaktorsystemen könnten sich dennoch schwerwiegende Probleme mit der frei beweglichen Packung ergeben: Bei hohen Reaktorlängen könnte die Bewegung eine Verlagerung des Schwerpunkts ergeben, die im Vorfeld beachtet werden muss. Weiterhin erzeugt die ständige Bewegung der MHV auf der Behälterwand eine Abrasion, die bei hohen Zyklenzahlen eine Verschwächung der Behälterwand erzeugen könnte.

### 6.3.2 ALTERUNG UNTER ERHÖHTER RÜCKSTELLKRAFT

Um die Rückstellkraft zu erhöhen, aber trotzdem eine Volumenausdehnung zuzulassen, wurden zwei ungebohrte MHV ( $\phi_{\text{initial}} = 27,5 \%$ ) in einem horizontal angeordneten Behälter mit Federn in axialer Richtung belastet. Abbildung 6.11-A zeigt eine Photographie und eine Neutronenradiographie der Behälterfüllung im Vergleich. Die Vorspannkraft<sup>27</sup> der Feder betrug ca.  $18 \pm 2 \text{ N}$ . Das entspricht einer axialen Vorspannung von  $0,16 \pm 0,02 \text{ MPa}$ . Im Vergleich mit der ermittelten Maximalspannung in axialer Richtung dieser MHV Konfiguration (siehe P2-MHV in Unterabschnitt 5.1.3,  $10 \text{ MPa}$ ) beträgt die Vorspannung ca.  $1,5 \%$ . Sie ist damit gering aber größer als Spannungen durch Gewichtskräfte bei vertikaler oder horizontaler Reaktorausrichtung. Die MHV aktivierten bis Zyklus 8 und wurden anschließend, wie bei-

<sup>26</sup>Im Vergleich dazu zeigt der MHV in Abbildung 6.9-C eine deutlich zerstörte Stirnfläche des MHV.

<sup>27</sup>Die Belastung bis in den nicht linearen Bereich der sehr präzisen Feder war notwendig, um dieses Experiment durchzuführen. Der Fehler der berechneten Federkraft wurde sehr konservativ auf  $\pm 2 \text{ N}$  abgeschätzt.



**Abbildung 6.10:** Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) von Zyklus 39 des Alterungstests der MHV mit unterschiedlichen Stützstrukturen (PU-Schaum und Al-Scheiben). Video 8 auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.

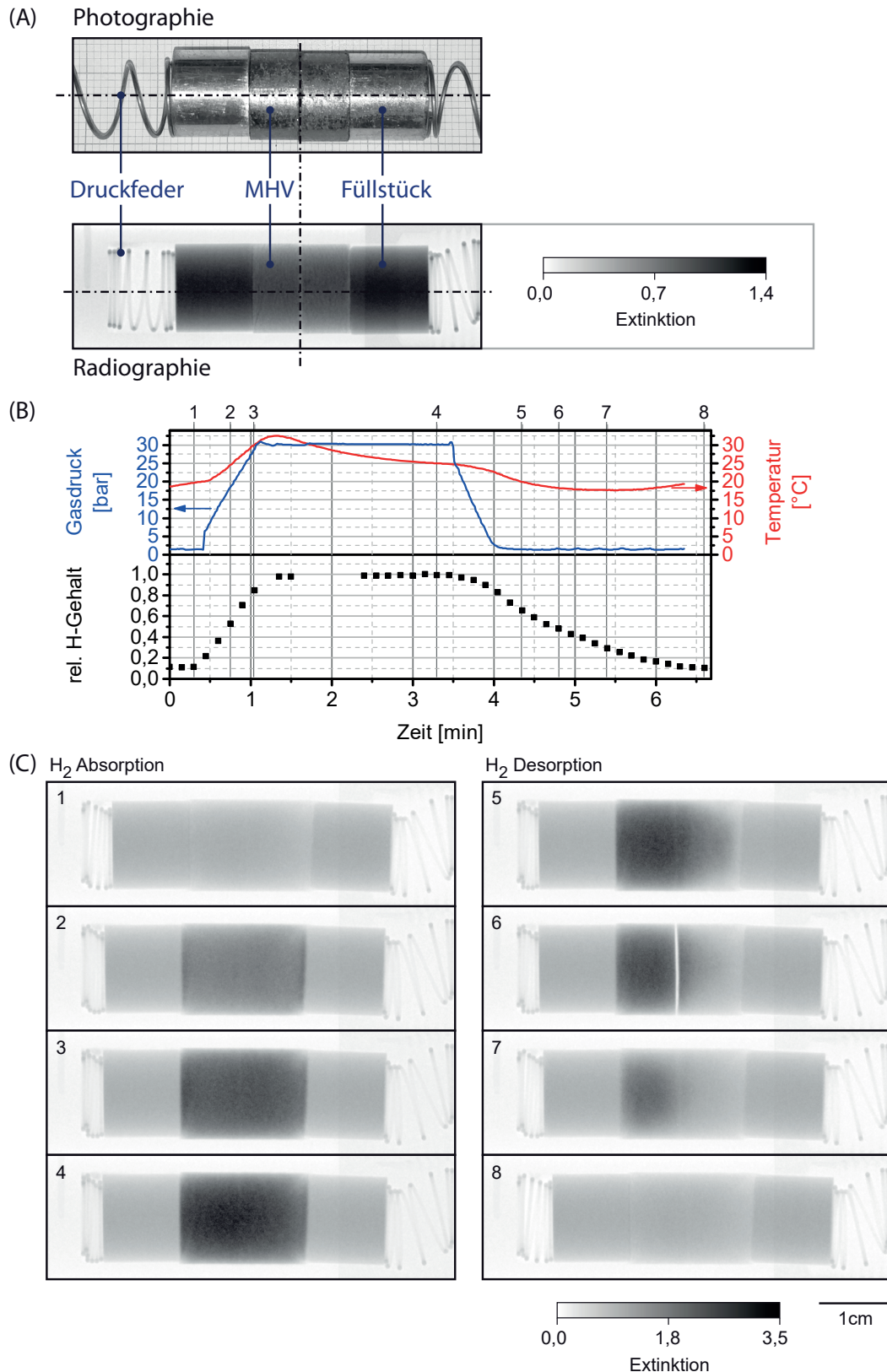


spielhaft für Zyklus 64 in Abbildung 6.11-B,C gezeigt, dynamisch zyklert. Über alle Zyklen zeigten die MHV keine Risse oder andere optisch detektierbare Alterungserscheinungen. Der letzte Zyklus ist in der Abbildung dargestellt. Bis zum Beginn des Zyklus 64 dehnten sich die MHV um 23 Volumen-% in axialer Richtung aus, was eine Porosität im MHV von 41,0 Volumen-% erzeugt (Abbildung 6.11-C-1). Die Wasserstoffabsorption (C2 bis C4) erfolgt homogen über beide MHV und es kommt zu einer sehr geringen weiteren Volumenausdehnung von 1 Volumen-%. Die Ausdehnung ist damit nahezu reversibel und erfolgt in die Porosität des MHV (41,0 Volumen-%). Die Wasserstoffdesorption (C5 bis C8) zeigt anschließend einen deutlichen Desorptionsgradienten. Dieser Gradient folgt dem Druckgradienten im Behälter vom Gasausgang auf der rechten Seite zum Boden des Behälters auf der linken Seite und visualisiert Stofftransportlimitierungen. Die anisotropen MHV zeigen im Vergleich zur radialen Richtung in axialer Richtung eine deutlich verringerte Gaspermeabilität [90, 170, 175]. Der in C-4 voll ausgedehnte MHV haftet an der Behälterwand und beginnt Wasserstoff nach Unterschreitung des Gleichgewichtsdrucks rechts am MHV zu desorbieren. Durch die geringe Gaspermeabilität in axialer Richtung kommt es nur am Rand zur Desorption des Wasserstoffs. Bei der Desorption kommt es zur Volumenänderung der desorbierenden Phase und zum Ausströmen des Wasserstoffs aus dem MHV. Mit der Senkung des Volumens kommt es zu einer lokalen starken Erhöhung der Porosität und damit zu einer Steigerung der Gaspermeabilität. Anschließend können innere Bereiche des MHV Wasserstoff desorbieren. Dieser Vorgang setzt sich bis zum Ende der Reaktion fort. Abbildung C-6 zeigt eine besondere Momentaufnahme der Desorption. Der rechte MHV bewegt sich in Richtung des Gasauslasses und der linke MHV steckt förmlich im Behälter fest, bevor sich beide in C-7 wieder aneinander anlegen. Genau in C6 unterschreitet der rechte MHV das Gleichgewicht zwischen der axialen Haftreibungskraft, der Federkraft und der durch die Gasströmung wirkenden Kraft. Das geringere Volumen der desorbierenden Phase erhöht die Porosität und mindert damit die wirkende radiale Spannung (Vergleich Abbildung 6.2). Mit dem Sinken der radialen Spannung, die normal zur Bewegungsrichtung wirkt, sinkt auch die Reibungskraft. Als Folge gerät der rechte, in der Desorption befindliche MHV, mit dem ausströmenden Gas der Hydridphase in Bewegung. Der linke noch voll hydrierte MHV ist fest positioniert und erst in C-7 wird Wasserstoff desorbiert. Die radiale Spannung verringert sich und der MHV setzt sich in Bewegung. Energietransportlimitierungen können diesen Desorptionsgradienten kaum auslösen, da in dem Fall von den Füllstücken in Richtung des Zentrums beider MHV ein Gradient sichtbar sein müsste. Limitierend wirkt der Stofftransport. Dieses Beispiel unterstützt die Notwendigkeit von einer radialen Gaseinleitung, wie in Unterabschnitt 6.2.2 eingeführt. Die hohe Stabilität der MHV resultiert aus der Einschränkung der Volumenausdehnung durch die axiale Vorspannung. Bei freier axialer Ausdehnung zeigten die P2-MHV eine Volumenausdehnung von 34 % im hydrierten Zustand nach 15 Zyklen (siehe Abbildung 5.4). Die Volumenausdehnung wurde deutlich eingeschränkt und auf 22 Volumen-% verringert. Die radial und axial wirkenden Spannungen müssten für die Auslegung des Druckbehälters beachtet werden. Die Größenordnung von wenigen 0,1 MPa ist nicht problematisch.

### 6.3.3 ALTERUNG BEI MINIMIERTER VOLUMENAUSDEHNUNG

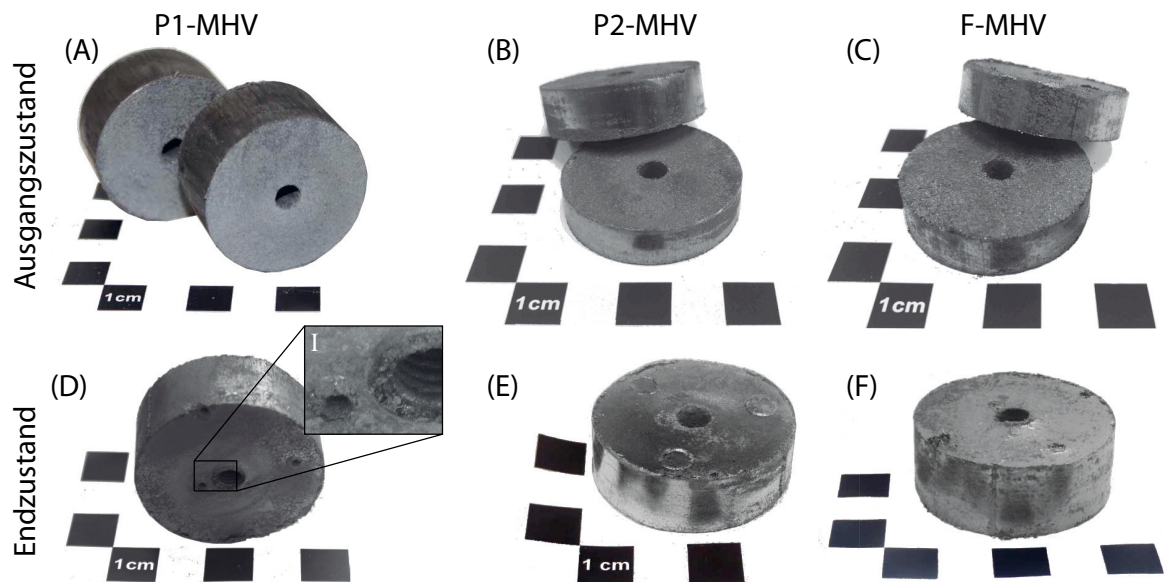
Bei einer vollständigen Einschränkung der Volumenausdehnung (siehe Unterabschnitt 5.1.3) kommt es nicht nur zu einer Spannungsentwicklung wie im vorhergehenden Abschnitt von 0,1 bis 0,2 MPa, sondern es kommt zu Spannungen größer als 10 MPa. Abbildung 6.12-A bis C zeigt mit 75 MPa hergestellte P1-MHV, P2-MHV und F-MHV mit jeweils 5 Masse-% ENG. Da die Volumenausdehnung durch die Messspanne eingeschränkt wurde, kommt es nicht zu einer makroskopischen Expansion des MHV. Bei der Wasserstoffabsorption wurde die Volumenausdehnung in die Porosität eingeleitet. Die Verbundwerkstoffe nach der Zyklisierung sind in Abbildung 6.12-D bis F dargestellt. Alle MHV sind sehr stabil und zeigen keine





**Abbildung 6.11:** (A) Photographie der Füllung des Behälters vor dem Einbau und Neutronenradiographie der Füllung nach dem Einbau. (B) Prozessbedingungen des Zyklus 64 der Zyklierung und die Wasserstoffkonzentration der MHV (gemittelt), (C) Radiographien des Zyklus 64. **Video 9** auf dem beigelegten Datenträger zeigt die Neutronenradiographien in höherer Auflösung.

Alterung, wie es bei frei expandierenden Proben festgestellt wurde (siehe Abbildung 6.7). Die verhinderte Volumenausdehnung und die Kraftentwicklung erzeugen jedoch eine Füllung selbst kleinster Spalten innerhalb der Messzelle. Detail I in Abbildung 6.12-D zeigt die zentrische Aussparung des P1-MHV, durch die eine Gewindestange zur Übertragung der axialen Kräfte geleitet wurde, und eine Thermoelementbohrung. Selbst die Gewindegänge des Stabes wurden bei der Zyklisierung mit Material gefüllt. Die Gewindestange musste nach dem Experiment herausgedreht werden. Die hohe Stabilität des MHV wird durch die scharfen Kanten im Bildausschnitt verdeutlicht. Die Stofftransportlimitierungen müssten sich im Vergleich zum oberen Abschnitt für den voll eingespannten MHV verstärken, da mit der Dekrepitation, der sinkenden Partikelgröße und der daraus folgenden hohen Oberfläche des MHV die Gaspermeabilität bei ähnlicher Porosität sinken wird. In radialer Richtung änderte sich beispielsweise die Gaspermeabilität des F-MHV von  $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$  auf  $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ . Die P-MHV zeigten eine ähnliche Senkung der Gaspermeabilität um ca. eine Größenordnung. Die Gaspermeabilitäten kennzeichnen jeweils den unhydrierten Zustand. Bei der Hydrierung des MHV kommt es zur Volumenausdehnung in die Porosität und zu einer Verringerung des durchströmbaren Volumens. Eine radiale Gaszufuhr und Gasabfuhr ist deshalb erneut von entscheidender Bedeutung. Dem Vorteil einer hohen Zyklenstabilität des Materials steht der Nachteil einer Erhöhung der Wandstärke des Behälters gegenüber. Im folgenden Abschnitt werden die Möglichkeiten an Beispielen berechnet, verglichen und gegenübergestellt.



**Abbildung 6.12:** P1-MHV (A), P2-MHV (B) und F-MHV (C) vor der Zyklisierung bei minimierter Volumenausdehnung und in-situ Kraftmessung im 2-Zonen-Reaktor (siehe Unterabschnitt 5.1.3). (D) zeigt einen P1-MHV nach 43 Zyklen, (E) einen P2-MHV nach 30 Zyklen und (F) einen F-MHV nach 44 Zyklen.

## 6.4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Volumenausdehnung des Kristallgitters, das Freivolumen im Speichersystem und die Entwicklung von Rückstellkräften bei eingeschränkter Volumenausdehnung stehen in direkter Wechselwirkung und haben Auswirkungen auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs sowie die Belastung des Speicherbehälters. Folgende Randbedingungen sind für den Verbundwerkstoff im Speichersystem möglich:

1. Es erfolgt eine axial freie Expansion.
2. Es erfolgt eine axial eingeschränkte Expansion.
3. Es erfolgt eine Expansion des Kristallgitters der hydridbildenden Legierung in die Porosität des MHV bei axialer und radialer Einschränkung des MHV.

Diese Annahmen setzen voraus, dass durch die Umgebung des Verbundwerkstoffs (Behälterwand oder zusätzliche Umhüllung / Kapselung) mechanische Spannungen aufgenommen werden können. Abbildung 6.13-A zeigt die stoffmengenspezifische Volumenänderung des Verbundwerkstoffs unter verschiedenen mechanischen Spannungen. Unter vernachlässigbarer mechanischer Spannung dehnt sich der Verbundwerkstoff um  $22 \text{ ml mol}^{-1} \text{ H}_2$  aus. In diesem Zustand zeigt der F/P-MHV eine volumetrische Speicherdichte von  $33/43 \text{ g H}_2 \text{ l}^{-1}$  MHV. Die spezifische Volumenänderung kann durch das Anlegen mechanischer Spannungen oder die Einschränkung der Volumenausdehnung geändert werden. In diesen Fällen erfolgt auch eine Ausdehnung in die Porosität des Speicherbetts. Bei vollständiger Einschränkung der Volumenausdehnung des Verbundwerkstoffs erhöht sich die volumetrische Speicherdichte der F/P-MHV auf  $46/53 \text{ g H}_2 \text{ l}^{-1}$  MHV. In diesem Fall müssten Spannungen von  $10 \text{ MPa}$  aufgenommen werden. Die Verbundwerkstoffe werden für die unterschiedlichen Ausdehnungsfälle unterschiedlich belastet und auch für das Speichersystem ergeben sich Folgen. Diese werden im Folgenden im Vergleich zu der allseits freien Expansion von Granulaten oder Pulverschüttungen diskutiert (siehe Abbildung 6.14):

1. Bei einer **allseits freien Expansion** von Granulaten oder Pulverschüttungen herrschen geringe Wärmeleitfähigkeiten im Speicherbett und damit verbunden sind nur geringe Dynamiken der Wasserstoffsorption möglich. Das Material dekrepitiert zu einem losen Pulverhaufwerk und erzeugt höchste Porositäten. In diesem Fall wurden Porositäten von  $85 \%$  ermittelt (siehe Abbildung 5.2). Die entstehenden Speicherdichten eines Speichersystems<sup>28</sup> sind gravimetrisch mit  $0,64 \text{ Masse-\% H}_2$  und volumetrisch mit  $11,6 \text{ g H}_2 \text{ l}^{-1}$  gering.
2. Bei axial **eingeschränkter Expansion eines MHV ohne Spannungseinleitung** auf die Behälterwand erfolgt eine starke Ausdehnung des Verbundwerkstoffs (siehe Ab-

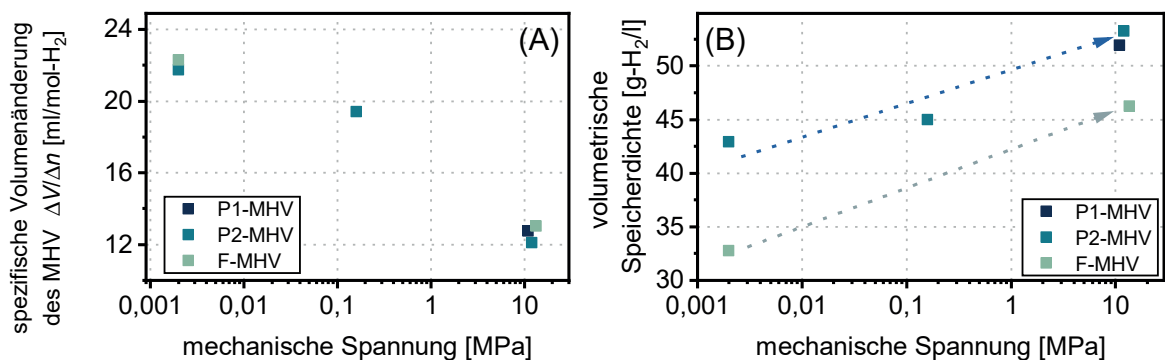


Abbildung 6.13: Einfluss der mechanischen Spannung auf die stoffmengenspezifische Volumenänderung von MHV (A) und die volumetrische Speicherdichte des Speicherbetts (B).

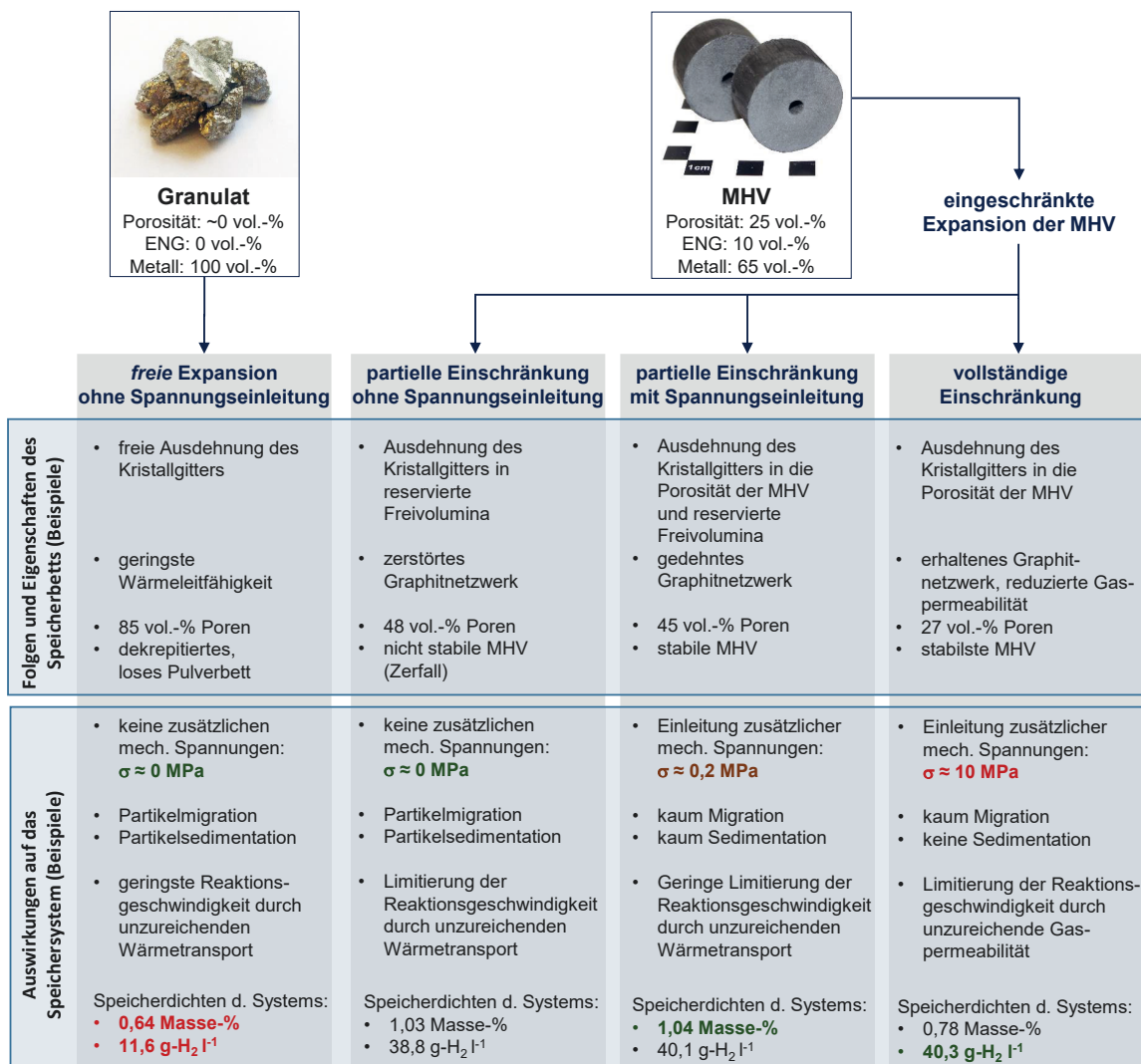
bildung 5.4) in reservierten Ausdehnungsraum. Das Graphitnetzwerk wird gedehnt, teilweise zerstört und die MHV verlieren ihre Stabilität. Es müssen von der Behälterwand neben dem für die Hydrierung notwendigen Gasdruck keine weiteren mechanischen Spannungen aufgenommen werden, da der Ausdehnungsraum begrenzt aber großzügig ist. Es kommt durch den instabilen MHV zu einer Partikelmigration. Durch einen unzureichenden Wärmetransport wird die Dynamik des Speichersystems vermindert. Die Speicherdichten des Systems<sup>28</sup> betragen für P2-MHV 1,03 Masse-% H<sub>2</sub> und 38,8 g H<sub>2</sub>l<sup>-1</sup>. Verglichen mit den frei expandierenden Pulverschüttungen erhöhen sich die Speicherdichten erheblich.

3. Sobald die Volumenausdehnung der MHV weiter eingeschränkt wird, entsteht eine geringe zusätzliche mechanische Spannung, die von der Behälterwand aufgenommen werden muss (siehe Abbildung 6.11). Bei einer **partiellen Einschränkung mit Spannungseinleitung** auf die Behälterwand erfolgt die Expansion des Kristallgitters in die Porosität und in das verfügbare Ausdehnungsvolumen. Das Graphitnetzwerk wird lediglich gedehnt und der MHV bleibt stabil. Die Kinetik wird nicht limitiert. Die Wandstärke des entsprechenden Speichersystems erhöht sich bei einer geringen Spannungseinleitung nur unwesentlich. Die bessere Raumausnutzung des Speichermaterials erzeugt höhere Speicherdichten<sup>28</sup> von 1,04 Masse-% H<sub>2</sub> und 40,1 g H<sub>2</sub>l<sup>-1</sup>.
4. Bei **vollständiger Einschränkung** der Volumenausdehnung der MHV (siehe Abbildung 5.8) wird die Porosität im hydrierten Zustand stark verringert. Die Gaspermeabilität sinkt und kann Wasserstofftransportlimitierungen hervorrufen. Die MHV zeigen die höchste Stabilität, da keine makroskopische Volumenänderung erfolgt. Bei der Einleitung von mechanischen Spannungen kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Wandstärke des Speichersystems<sup>28</sup>. Die gravimetrische Speicherdichte sinkt auf 0,78 Masse-% H<sub>2</sub> und die volumetrische Speicherdichte steigt auf 40,3 g H<sub>2</sub>l<sup>-1</sup>.

Die berechneten Speicherdichten zeigen deutlich, dass frei expandierende Pulverschüttungen die schlechtesten Werte liefern. Der Einsatz von Verbundwerkstoffen erhöht sowohl die Dynamik der Wasserstoffsorption als auch die Speicherdichten des Systems. Eine Volumeneinschränkung des Verbundwerkstoffs ist dennoch nur begrenzt sinnvoll. Geringe Spannungen erhöhen sehr positiv die Stabilität der MHV, die Speicherdichte und nur leicht die Wandstärke des Druckbehälters. Bei vollständiger Einschränkung der Ausdehnung sinkt die gravimetrische Speicherdichte und die volumetrische Speicherdichte steigt nur unwesentlich (siehe Abbildung 6.14). In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine Aufnahme von Spannungen dieser Größenordnung durch die Behälterwand aus Edelstahl oder Al-Legierungen, keine Steigerung der Speicherdichte des Systems erzeugt [91]. Eine zusätzliche Umhüllung bzw. Kapselung der Verbundwerkstoffe könnte dennoch Spannungen aufnehmen, eine Belastung der Behälterwand verhindern und Speicherdichten steigern. Die Umhüllung könnte zum Beispiel als Hülse oder oberflächliche Beschichtung aufgebracht werden. Die resultierenden mechanischen Spannungen des Festbetts und jede Form von „*anderen chemischen Einflüssen*“ auf den Druckbehälter müssen für die Auslegung beachtet werden [45, 232]. Es ergeben sich weitere Auswirkungen des Festbetts auf den Druckbehälter:

- **Rektorausrichtung:** Bei vertikal ausgerichteten Reaktoren müssen alle MHV sich gegen die Gewichtskraft des Festbetts ausdehnen, was zu einer Erhöhung der axialen und

<sup>28</sup>Es wurde für ein Speicherbettvolumen von 50 l, ein Innendurchmesser von 200 mm und eine Länge von 1,5 m gewählt. Diese Abmessungen sind vergleichbar mit einer herkömmlichen 50 l 200 bar Druckgasflasche. Die temperaturabhängigen Festigkeiten des Behältermaterials (1.4404/316L) wurden einem Datenblatt entnommen [226]. Der Zylinder wurde entsprechend mit einem Sicherheitsfaktor von 1,5 ausgelegt und Halbkugelböden angesetzt. Im Zentrum wurde ein Sinterrohr als Gasfilter berücksichtigt. Wärmetauscher und Ventile wurden nicht berücksichtigt.



**Abbildung 6.14:** Auswirkung der Volumenausdehnung auf das Speicherbett und das Speichersystem für die freie Expansion von Granulaten/Pulvern, die partielle Einschränkung von MHV ohne die Einleitung von mechanischen Spannungen auf die Behälterwand des Reaktors, die partielle Einschränkung von MHV mit einer Einleitung von mechanischen Spannungen und die vollständige Einschränkung von MHV. Für die Berechnung der Speicherichten wurden Ergebnisse der letzten Kapitel genutzt.



radialen Spannungen führt. Bei horizontaler Ausrichtung erfährt jeder MHV lediglich seine eigene Gewichtskraft. Die geringe Größenordnung dieser Spannungen (siehe Tabelle 6.1) ist für kleine Speichersysteme (Höhe bzw. Länge < 2 m) vernachlässigbar, da Gasdruck und Spannungen durch die eingeschränkte Volumenausdehnung dominieren.

- Verteilung und Bereitstellung des Ausdehnungsraums im Reaktor: Wird der Ausdehnungsraum einseitig im Reaktor eingebracht, muss für die Volumenausdehnung das gesamte Festbett in Bewegung gesetzt werden. Durch die Reibungskraft können ortsabhängig Spannungen auftreten.
- Reibung mit der Reaktorwand: Durch die Bewegung des MHV in axialer Richtung und einer zeitgleich radial wirkenden Spannung kommt es zur Reibung. Die Reibung und Haftung sind abhängig von der radial wirkenden Spannung, der Fläche und dem Reibungskoeffizienten. Sie erzeugt zusätzliche axiale Spannungen in der Behälterwand.
- Mechanische Stabilität des Verbundwerkstoffs: Auch auf die Stabilität des Verbundwerkstoffs hat die Reibung mit der Behälterwand einen entscheidenden Einfluss. Die Reibung verhindert die Volumenausdehnung. Bereits bei Durchmessern von 4 cm kommt es zu einer inhomogenen Ausdehnung, einer Wölbung der Stirnflächen und zu einem Aufbruch des MHV (siehe Abbildung 6.9). Instabile MHV erzeugen migrierende und sedimentierende Partikel, die die Funktion von Ventilen beeinträchtigen können.

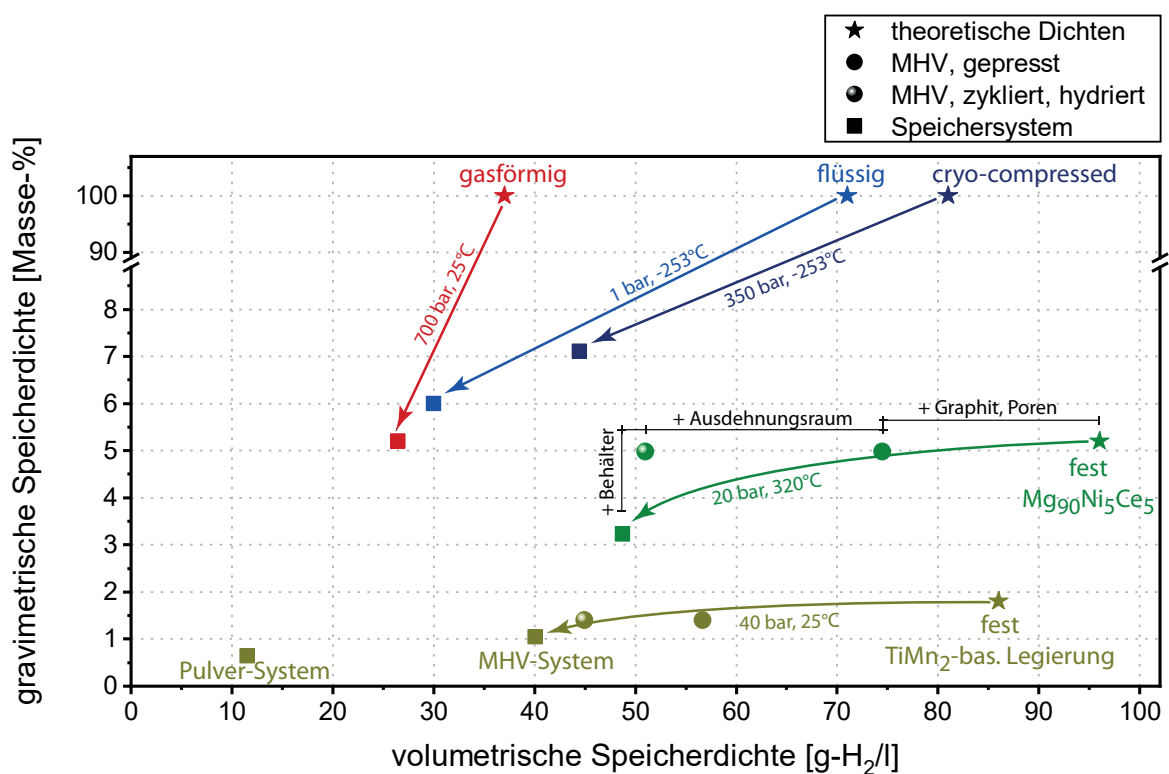
Um die volumetrische und gravimetrische Speicherdichte zu maximieren, dynamische Beladungen zu ermöglichen und die Stabilität der Verbundwerkstoffe zu garantieren, lassen sich zusammenfassend aus den letzten Kapiteln die folgenden Empfehlungen für effiziente Speichersysteme ableiten:

- Das Festbett sollte aus stabilen, porösen Verbundwerkstoffen bestehen, die eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit und Gaspermeabilität haben. Die Porosität der Verbundwerkstoffe sollte in der Größenordnung der Volumenausdehnung des wasserstoffabsorbierenden Materials liegen.
- Die Geometrie des Verbundwerkstoffs sollte an die Reaktorgeometrie angepasst sein und sicherstellen, dass stets Wandkontakt für den Wärmetransport vorhanden ist.
- Ein Rohrbündelreaktor aus einem austenitischen Edelstahl mit dem Rohrdurchmesser einiger Zentimeter erzeugt hohe Oberflächen, die für den Wärmetransport nötig sind. Anbauten und Verschlüsse des Reaktors sollten geschweißt werden, um zusätzliche Massen gering zu halten. Um ein Zerreißen der MHV durch die Gasströmung zu verhindern, ist eine zentrische Gaseinleitung notwendig. Der Reaktor sollte horizontal ausgerichtet, betrieben und transportiert werden, um Partikelmigration und Partikelsedimentation zu verhindern.
- Die MHV-Stabilität wird durch starke Wandreibung negativ beeinflusst. Die homogene Expansion des MHV wird behindert. Er dehnt sich inhomogen aus und zerfällt im schlechtesten Fall. Um diesen Einfluss zu verringern, sollte eine Beschichtung der inneren Flächen des Reaktors zur Minimierung des Reibungskoeffizienten vorgenommen werden. Die Beschichtungen wären zum Beispiel mit Graphit oder Kunststoffen möglich (z.B. PTFE). Eine geringe Schichtdicke wäre notwendig, um den Wärmetransport nicht negativ zu beeinflussen. Alternativ kann eine dünne Graphitfolie eingelegt werden, die die Reibung minimiert und zeitgleich einen guten thermischen Kontakt garantiert. Ein geringer Transport feiner Partikelfractionen lässt sich durch den alleinigen Einsatz von MHV nicht verhindern.
- Der zusätzliche Ausdehnungsraum der festen Phase sollte im Festbett verteilt angeordnet sein, um Reibungskräfte und Ausdehnungsweglängen gering zu halten. Das Ausdehnungsvolumen könnte durch die Kompression poröser und elastischer Körper

während der Hydrierung zur Verfügung gestellt werden (Schäume, Federn). Das Festbett und dessen Volumenausdehnung würde so gewählt werden, dass eine geringe Rückstellspannung ( $<0,2$  MPa) durch die Tankwand aufgenommen werden muss. Die Spannung kann auch bereits im Ausgangszustand als Vorspannung (Federn, poröse Schäume etc.) aufgebracht werden. Diese kann als isotrope Spannung in die Auslegung des Druckbehälters aufgenommen werden. Alternativ zur Kraftaufnahme über die Tankwand lässt sich eine Umhüllung/Kapselung der MHV geringer Masse erzeugen, die Kräfte kompensiert. Durch spezifische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Wärmeleitfähigkeit, könnte die Umhüllung weiter funktionalisiert werden. Der Verbundwerkstoff wird entscheidend stabilisiert und auch über eine lange Zeit ein intaktes Graphitnetzwerk vorhanden sein. Füllstücke, die neben der Bereitstellung des Ausdehnungsraums auch eine Filterfunktion erfüllen, wären sinnvoll. Vorstellbar sind kompressible Schäume, die verschlossene Stirnseiten besitzen und damit die Bewegung migrierender Partikel einschränken.

- In Anlehnung an die *ISO 16111* sollte eine Überwachung der Dehnung des Behälters an mindestens einer repräsentativen Stelle vorgenommen werden. Vorzugsweise wird ein Ort maximaler Dehnung, wie zum Beispiel am Mantels in Umfangsrichtung ausgewählt.

Die Verbundwerkstoffe, die in dieser Arbeit unter anwendungsnahen Bedingungen untersucht wurden, erzeugen für verschiedene Volumenausdehnungen und Graphitanteile unterschiedliche Speicherdichten. Für die Bewertung der Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden ist in Abbildung 6.15 ein Vergleich der in Kapitel 1 vorgestellten Speichermethoden enthalten. Die theoretischen Speicherdichten der Technologien sind bei gasförmigem und flüssigem Wasserstoff 100 Masse-%  $H_2$ , da kein zusätzliches Material in das Speicherbett eingebracht wird. Metallhydride erreichen diese Speicherdichte nicht, da Wasserstoff in das Kristallgitter des Metalls eingelagert wird und eine Hydridphase bildet. Ausgehend von diesen theoretischen Dichten senken Behälterwände und Volumina die Speicherdichten des Systems, das bei bestimmten Bedingungen betrieben wird ( $p$ ,  $T$ ). Für die Metallhydride der  $Mg_{90}Ni_5Ce_5$ -Legierung und der  $TiMn_2$ -basierte Legierung sind zusätzlich die Zwischenschritte des gepressten metallischen Verbundwerkstoffs und des hydrierten ausgedehnten Verbundwerkstoffs enthalten. Die Speicherdichten der MHV wurden aus den Experimenten der letzten zwei Kapiteln berechnet. Die metallischen MHV enthalten neben der wasserstoffabsorbierenden Legierung Graphit und die Porosität, die die Speicherdichten senken. Im Laufe der Zyklierung kommt es zu einer nicht reversiblen Volumenausdehnung, die die volumetrische Dichte weiter senkt. Für einen Vergleich der in der Literatur vorhandenen Speicherdichten von Druckgas, Flüssiggas und cryo-compressed Speichern, wurden Speicherdichten für hydridbasierte Speichersysteme berechnet (auch siehe Seite 110). Lose Pulverschüttungen mit hohen Porositäten erzeugen geringste volumetrische Dichten. Die Vorteile der Metallhydrid-Verbundwerkstoffe werden deutlich: Bei geringem Gasdruck von einigen zehn bar werden volumetrische Speicherdichten erreicht, die höher sind als bei Flüssigwasserstoffspeichern oder in herkömmlichen Druckgasspeichern. Das innere Volumen des Hydridspeichers ist außerdem durch den Feststoff gefüllt. Das Gefahrenpotential (Volumenänderungsarbeit:  $\Delta p \cdot V$ ) ist durch den geringen Gasdruck niedrig und macht die Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden zu einer der sichersten Methoden.



**Abbildung 6.15:** Vergleich von volumetrischen und gravimetrischen Speicherdichten verschiedener Wasserstoffspeichermethoden und den Speichersystemen [3, 7, 98, 113, 254, 256]. Für die Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden wurden die experimentell bestimmten Werte dieser Arbeit genutzt. Die Speicherdichten des Systems ergeben sich aus Berechnungen<sup>28</sup>.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die fortschreitende Substitution von fossilen durch erneuerbare Energieträger erzeugt einen wachsenden Bedarf an chemischen und physikalischen Energiespeichern. Ein sehr vielversprechender Energieträger ist Wasserstoff. Die Energiedichte von Wasserstoff beträgt  $33,3 \text{ kWh kg}^{-1}$  (unterer Heizwert) und entspricht damit der dreifachen gravimetrischen Energiedichte von Benzin oder Diesel. Die Erzeugung, Speicherung und Verwertung von Wasserstoff ist  $\text{CO}_2$ -neutral möglich. Daher ist Wasserstoff für die Minimierung der Folgen des anthropogenen Treibhauseffekts von höchstem Interesse. Die Speicherung von Wasserstoff ist als Bindeglied zwischen der Erzeugung und Verwertung von entscheidender Bedeutung, da die Energiegewinnung von der Nutzung zeitlich und räumlich entkoppelt werden kann. Wasserstoff lässt sich über verschiedene Technologien speichern. Eine dieser Technologien ist die Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden. Metallhydride bieten höchste volumetrische Speicherdichten von bis zu  $150 \text{ g H}_2 \text{ l}^{-1}$  bei geringen Gasdrücken (5 bis 50 bar). Bei Havarien kann der gespeicherte Wasserstoff nicht schlagartig freigesetzt werden, wie es bei Gasdruckspeichern der Fall ist, da eine thermodynamische und kinetische Hemmung der Desorption einsetzt. Die Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden bietet bei höchsten Energiedichten ein vergleichbar geringes Gefahrenpotential.

Die Bildung eines Metallhydrids aus gasförmigem Wasserstoff und einem Metall ist eine reversible exotherme Reaktion. Für den Stofftransport aus der Gasphase in den Feststoff sind große Oberflächen, wie zum Beispiel von feinen Pulvern, von Vorteil. Die geringe Wärmeleitfähigkeit von losen Pulverschüttungen ist jedoch von Nachteil, da Temperaturänderungen das Sorptionsgleichgewicht beeinflussen. Um die Wärmeleitfähigkeit von Pulverschüttungen zu erhöhen und die Porosität für maximale Speicherdichten zu senken, wurden in dieser Arbeit Metallhydrid-Verbundwerkstoffe (MHV) unterschiedlicher Metalllegierungen untersucht. In Ergänzung zu der wasserstoffabsorbierenden Phase wurde eine wärmeleitfähige Zweitphase (expandierter Naturgraphit, ENG) eingebracht. Der pulvermetallurgisch erzeugte poröse Formkörper ist stabil und zylindrisch.

Die Hydrierung von Metallen erzeugt bei der Einlagerung von Wasserstoff in das Metallgitter eine Volumenausdehnung des Feststoffs. An Pulverschüttungen wurde nachgewiesen, dass die Volumenausdehnung des Feststoffs selbst bei einer losen Füllung des Materials in einem zylindrischen Behälter Ausbeulungen und Dehnungen erzeugen kann. Die wirkenden Kräfte während der Wasserstoffabsorption können im schlechtesten Fall zu einem Bersten des Druckbehälters führen. In technischen Systemen wird derzeit viel Ausdehnungsraum gewährt,

um jede Wirkung von zusätzlichen Spannungen auf den Druckbehälter auszuschließen. Das senkt die Speicherdichte des Systems erheblich.

Ziel dieser Arbeit war die Analyse des Volumenänderungsverhaltens von Metallhydriden bzw. Metallhydrid-Verbundwerkstoffen bei der zyklischen Wasserstoffab- und Wasserstoffdesorption. Es war weiterhin das Ziel, das Volumenänderungsverhalten für Verbundwerkstoffe zu bewerten sowie Folgen für die Entwicklung sicherer und effizienter Speichersysteme abzuleiten. Es wurden drei Randbedingungen für die Volumenausdehnung unterschieden:

- die freie Expansion in axialer und radialer Raumrichtung eines zylindrischen Speichersystems,
- die axiale Ausdehnung bei radialer Begrenzung,
- die Volumenausdehnung in die innere Porosität von Verbundwerkstoffen bei axialer und radialer Beschränkung des Volumens.

## NEUE METHODEN

Für die Realisierung der Ziele wurden neben Standardverfahren zwei Methoden eingesetzt: die in-situ Neutronenradiographie von Wasserstoffspeichermaterialien und die Analyse von mechanischen Spannungen, die bei der Hydrierung räumlich eingespannter poröser Verbundwerkstoffe entstehen. Bei der Neutronenradiographie wird der hohe Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff mit Neutronen genutzt, um orts- und zeitaufgelöst an Granulaten und zylindrischen MHV die Wasserstoffsorption und das Volumenänderungsverhalten zu bestimmen. Dazu wurde ein automatisierter Teststand und eine Umgebung zur Hydrierung von Hochtemperaturlegierungen, wie zum Beispiel  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ , entwickelt. Die zweite Methode misst Rückstellkräfte, die bei der Ausdehnung der wasserstoffabsorbierenden Phase in die Porosität der Verbundwerkstoffe entstehen. Für die Analyse der Spannungen in radialer und axialer Richtung wurde eine Einhausung inklusive Kraftsensorik entworfen und angewendet. Für die Temperierung der Messspanne wurde ein spezieller Reaktor mit zwei Temperaturzonen entwickelt.

## EIGNUNG DER MATERIALSYSTEME

Die in dieser Arbeit pulvermetallurgisch hergestellten Verbundwerkstoffe enthielten metallische Partikel unterschiedlicher Form, einen definierten Graphitanteil und die Porosität in der Größenordnung der Volumenausdehnung des Feststoffs bei der Hydrierung. Zwei Materialsysteme wurden bezüglich ihrer technischen Einsetzbarkeit (Aktivierbarkeit, Sorptionsfähigkeit, Thermodynamik, Kinetik, Struktur der Verbundwerkstoffe) untersucht und bewertet. Die genutzte  $\text{TiMn}_2$ -basierte Metalllegierung ist kommerziell erhältlich. Die Legierung  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Die Hauptide Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Legierungen eignen sich für unterschiedliche Bedingungen. Das  $\text{TiMn}_2$ -basierte Materialsystem speichert Wasserstoff bei Raumtemperatur und kann energetisch mit der Abwärme von PEM-Brennstoffzellen gekoppelt werden. Die  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung erreicht höhere gravimetrische Speicherdichten, fordert dafür jedoch Reaktionstemperaturen von mindestens 300 °C. Dieses Speichermaterial kann energetisch mit der Abwärme von keramischen SOFC-Brennstoffzellen gekoppelt werden.
- Die  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung wurde zu plättchenförmigen Flakes oder spratzigem Pulver ( $d_{50, q_3^*} = 32$  bis  $63 \mu\text{m}$ ) weiterverarbeitet. Die Flakes enthielten oberflächlich Oxide, die eine Dicke von 50 bis 100 nm zeigten. Die gemahlenen Pulver hatten eine



maximale Oxidschichtdicke von 15 nm. Die Oxide beeinflussen entscheidend die erste Wasserstoffaufnahme, die als Aktivierungsphase bezeichnet wird. Zusätzlich vermindern die Oxide die Wasserstoffkapazität der Partikel. Die plättchenförmigen Partikel und Graphit richten sich während des Pressvorgangs zum MHV in radialer Richtung aus und erzeugen eine anisotrope Struktur. Die Flakes enthaltenden MHV (kurz F-MHV) zeigten jedoch die beste Desorptionskinetik. Das ermöglicht eine sehr dynamische Wasserstoffspeicherung. Die MHV, die das gemahlene Pulver und Graphit enthalten, werden im Folgenden P1-MHV (Pulver geringerer Partikelgröße) und P2-MHV (Pulver erhöhter Partikelgröße) genannt.

- Die  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung bildet beim ersten Wasserstoffkontakt irreversibles Cerhydrid. Diese Hydridphase erhöht entscheidend die Wasserstoffmobilität, sodass geringe Aktivierungszeiten (90 % in 3,8 h) möglich sind und sich selbst Granulate von bis zu 1 cm hydrieren lassen. Die bei der Hydrierung entstehenden Phasen  $\text{MgH}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  sind reversibel für die Wasserstoffspeicherung nutzbar. Die Verbundwerkstoffe sind sehr stabil und erzeugen geringere Gaspermeabilitäten als die Verbundwerkstoffe im  $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystem. Die geringen Gaspermeabilitäten erzeugen bei Pressdrücken ab 150 MPa Stofftransportlimitierungen im Verbundwerkstoff. Bei einem Pressdruck von 75 MPa sind diese nicht vorhanden.

Die Eigenschaften der Wasserstoffspeicherlegierungen und der Verbundwerkstoffe führen zu dem Schluss, dass beide Legierungen technisch einsetzbar sind.

## **FOLGEN DER VOLUMENAUSDEHNUNG FÜR DEN WERKSTOFF**

Das freie Expansionsverhalten der Legierungsgranulate und das eingeschränkte Volumenausdehnungsverhalten der Verbundwerkstoffe wurde mit den entwickelten Methoden analysiert. Die Volumenausdehnung des Feststoffs führt bei Granulaten zu einem Aufbau interner Spannungen, die durch den Aufbruch in feine Partikel abgebaut werden. Diese Dekrepitation ist für die Materialien unterschiedlich stark ausgeprägt. Die  $\text{TiMn}_2$ -basierte Legierung (Granule, 1 cm) dekrepitiert bei freier Expansion sehr stark und erzeugt nach einer Wasserstoffab- und -desorption (ein Zyklus) Partikelgrößen kleiner als 100  $\mu\text{m}$ . Die  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung wurde nach 25 Zyklen vollständig hydriert. Die Partikelgröße hat sich durch die hohe Duktilität in Kombination mit einem hohem Elastizitätsmodul des Materials jedoch kaum geändert.

Die radial eingeschränkte und axial freie Expansion von Verbundwerkstoffen wurde für beide Materialsysteme bewertet. Verglichen mit der Volumenzunahme der wasserstoffabsorbierenden Phase dehnen sich die MHV darüber hinaus aus. Für das  $\text{TiMn}_2$ -basierte Materialsystem beträgt die Volumenausdehnung des Kristallgitters beispielsweise 22 % und die Ausdehnung des Verbundwerkstoffs 34 %.  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  zeigt bei der Wasserstoffabsorption eine größere Volumenausdehnung. Während der Aktivierung dehnt sich das Kristallgitter um 30,2 % und der Verbundwerkstoff um bis zu 45 % aus. Die anisotrope Struktur der MHV erzeugt über Hebelwirkungen und die nicht gleichmäßige Verteilung der entstehenden Porosität die hohe Volumenausdehnung. Die Volumenausdehnung des Verbundwerkstoffs unterteilt sich in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil. Letzterer wird durch nicht dehydrierte Wasserstoffanteile, durch Reibung zwischen den Partikeln im Verbundwerkstoff und durch Reibung des MHV mit der Behälterwand verursacht. Für  $\text{TiMn}_2$ -basierte MHV wurde außerdem der Einfluss der Metallpartikelform auf die Volumenausdehnung bewertet. Radial ausgerichtete Flakes im MHV produzieren geringere axiale Expansionen, da die Metallpartikel verstärkt in radialer Richtung expandieren. Es entsteht eine größere Reibung mit der Behälterwand, die der Volumenausdehnung entgegen wirkt. Untersuchungen an  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV zeigten, dass neben der Struktur der MHV die Sorptionsgeschwindigkeit von Bedeutung ist. Langsame Desorptionen führen dazu, dass die Haftreibung nur schwer überwunden wird.

und ein höherer irreversibler Anteil der Volumenausdehnung entsteht. Bei hohen Ab- und Desorptionsgeschwindigkeiten kann dieser Einfluss minimiert werden.

Die dritte Randbedingung für die Volumenausdehnung von MHV ist die Ausdehnung in die Porosität des Verbundwerkstoffs bei radialer und axialer Beschränkung. Messungen an  $\text{TiMn}_2$ -basierten MHV zeigten, dass mechanische Spannungen von bis zu 14 MPa entstehen können. Die Spannungen sind maximal, nachdem der MHV den maximalen Wasserstoffgehalt erreicht hat und die Aktivierung abgeschlossen ist. In den folgenden Zyklen gleichen sich Spannungen in axialer und radialer Richtung an. Anschließend liegen zyklenstabile Spannungen vor. Die Ausrichtung der Spannungen im Verbundwerkstoff ist abhängig von seiner inneren Struktur. Je homogener die Struktur des MHV ist, desto gleichmäßiger ist auch die Spannungsentwicklung in die unterschiedlichen Raumrichtungen. F-MHV erzeugen durch die Ausrichtung der Partikel in radialer Richtung verstärkt radiale Spannungen und geringere axiale Spannungen. P-MHV mit spratzigen Partikeln erzeugen die gleiche Größenordnung der mechanischen Spannungen in radialer und axialer Richtung. Die Partikelausrichtung beeinflusst nicht die Belastung, die auf eine umgebende Einhüllung wirken würde, sondern ermöglicht eine Orientierung der Spannungen. Die mechanische Spannung bildet, ähnlich wie die Volumenausdehnung bei axial freier Expansion, einen irreversiblen Anteil im dehydrierten Zustand. Dieser resultiert erneut aus nicht dehydrierten Anteilen, der Partikeldekrepitation, Reibung und der Orientierung der Partikel im unter Spannung stehenden MHV.

## **WECHSELWIRKUNG DES VERBUNDWERKSTOFFS MIT DEM REAKTOR**

Nach einer Einordnung des Metallhydridspeichers in die Verfahrenstechnik wurden wirkende Belastungen auf den Reaktor analysiert. Die Reaktorausrichtung, die Verteilung des Ausdehnungsraums für die Expansion des Metallhydrids und auch die Reibung des Festbetts mit der Behälterwand sind entscheidende Faktoren. Bei einer horizontalen Ausrichtung mit verteiltem Ausdehnungsraum zwischen den MHV treten die geringsten Belastungen der Behälterwand auf, da Reibungseinflüsse verhindert werden. Ausdehnungsräume können zum einen Spalte in radialer Richtung sein und zum anderen in axialer Richtung gezielt über federnde Füllstücke zur Verfügung gestellt werden. In Studien am  $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystem wurden diese Überlegungen validiert. Bei horizontaler Ausrichtung und verteiltem Ausdehnungsraum werden die MHV minimal belastet und dehnen sich homogen über die Höhe des MHV aus. Die Spalte zur Behälterwand in radialer Richtung werden durch die Hydrierung geschlossen und ein thermischer Kontakt sichergestellt.

Um die Alterung der MHV im Druckbehälter zu bewerten, wurde nach drei Randbedingungen unterschieden:

- Alterung bei axial freier Expansion,
- Alterung bei axialer Expansion mit mechanischen Vorspannungen des MHV,
- Alterung bei vollständiger Einschränkung des MHV.

Mit drastischen Zyklierbedingungen wurde die Alterung der MHV beschleunigt. Es zeigte sich, dass bei axial freier Expansion ein Stabilitätsverlust entsteht. Die MHV reißen auf und die Bruchstücke bewegen sich im Gasstrom. Ist das der Fall, beginnen Partikel zu migrieren und zu sedimentieren<sup>29</sup>. Feine Partikelfractionen können Dichtflächen von Ventilen belegen und die Funktion einschränken. Speziell für Sicherheitsventile muss dieser Fall verhindert werden. Filterelemente können die Partikelmigration einschränken. Um so größer die Kraft ist, die dem Verbundwerkstoff für die Expansion entgegengesetzt wird, umso größer ist

<sup>29</sup>Die Bedingung ist, dass sich der Metallhydridspeicher in einem Schwerkraftfeld befindet. Für Anwendungen in der Raumfahrt kann die Sedimentation vernachlässigt werden.

die effektive volumetrische Speicherdichte des Festbetts. Die MHV gewinnen außerdem an Stabilität, da eine übermäßige Dehnung des Graphitnetzwerks verhindert wird. Bei maximaler Einspannung des MHV ( $\sigma > 10 \text{ MPa}$ ) und einer Volumenausdehnung in die Porosität des MHV ist es bei der Benutzung herkömmlicher Materialien für den Druckbehälter nicht sinnvoll, Spannungen auf die Wandung einzuleiten [91]. Dem Vorteil einer hohen Zyklenstabilität des Materials steht der Nachteil einer Erhöhung der Wandstärke des Behälters gegenüber. Die Einleitung von geringer Vorspannung ( $\sigma < 1 \text{ MPa}$ ), die jedoch bei der Hydrierung der MHV die Volumenausdehnung nicht stark einschränkt, führt zu einer starken Steigerung der Stabilität der MHV, einem intakten Graphitnetzwerk und einer geringeren Volumenausdehnung. Bei jeder Bewegung des festen Betts, zum Beispiel durch die Volumenausdehnung in axialer Richtung und einer Krafteinwirkung in radialer Richtung, kommt es zu Reibungskräften, die eine Belastung der Behälterwand darstellen und die Stabilität der MHV beeinflussen.

## **ANSÄTZE FÜR WEITERFÜHRENDE FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG**

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung zwischen Metallhydrid-Verbundwerkstoffen und dem Speicherbehälter untersucht. Es wurden Probleme geschildert, Lösungsansätze entwickelt und abschließend Empfehlungen für die Konstruktion und den Betrieb von sicheren und effizienten Wasserstoffspeichern auf Metallhydridbasis formuliert. Im Laufe der Arbeit ergaben sich eine Vielzahl von Ansätzen für weitere Forschungsvorhaben.

**Legierungsentwicklung:** Beim Vergleich der Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden mit den vorhandenen und kommerziellen Technologien wird deutlich, dass die gravimetrische Speicherdichte der Systeme häufig gering ist. Mg-basierte Legierungen können sehr hohe gravimetrische Speicherdichten von bis zu 7,6 Masse-%  $\text{H}_2$  bereitstellen. Die in dieser Arbeit genutzte  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung wurde entwickelt, um minimale Aktivierungszeiten zu realisieren. Der Anteil an Cer und Nickel senkt die gravimetrische Speicherdichte merklich auf 5,4 Masse-%  $\text{H}_2$ . Eine Minimierung der Cer- und Nickel-Anteile in der Mg-Legierung würde die Wasserstoffsorptionskinetik vielleicht verlangsamen, aber dafür die Speicherdichten erhöhen. Es wäre aus Kostengründen ebenfalls empfehlenswert, Cer durch Cer-reiches Mischmetall zu ersetzen. Eine Legierungsentwicklung, die an die Anwendung und die notwendige Reaktionsgeschwindigkeit angepasst ist, muss erfolgen. Auch die Volumenexpansion der Legierung bei der Wasserstoffaufnahme sollte als Kriterium betrachtet werden.

**Weiterentwicklung des Verbundwerkstoffs:** Die Volumenexpansion des Verbundwerkstoffs und auch die Entwicklung von mechanischen Spannungen bei einer eingeschränkten Ausdehnung wird von der Reibung der Partikel innerhalb des MHV stark beeinflusst. Eine Verminderung der Reibung zwischen den Partikeln im MHV durch geeignete Zusätze könnte eine bessere Nutzung des Porenraumes im MHV erzeugen und die Volumenausdehnung bzw. die Spannungen senken. Arbeiten aus dem Jahr 1987 nutzten Silikonöle, um die Reibung zu verringern [235]. Das Fluid benetzt jedoch die für den Stofftransport notwendigen Oberflächen. Jüngste Arbeiten über die Fließfähigkeit von hydrierten Metallpulvern aus den Jahren 2017 und 2018 zeigen, dass durch geringste Zusätze von  $\text{SiO}_2$  (Aerosil) oder  $\text{MoS}_2$  (Molikote) die Eigenschaften verbessert werden können [141, 142]. Diese Ansätze sollten auf die Partikel im Verbundwerkstoff übertragen werden. Die Herausforderung besteht darin, trotz minimaler Reibung zwischen den Partikeln einen stabilen MHV im Grünzustand zu erzeugen.

Als weiteres Forschungsgebiet wird eine Kapselung oder Umhüllung der Verbundwerkstoffe vor dem Einsatz in das Speichersystem vorgeschlagen. Die Funktionen, die von der Umhüllung

erfüllt werden sollten, sind: eine definierte Volumenausdehnung der Verbundwerkstoffe, die Stabilisierung des Verbundwerkstoffs, die Aufnahme von Spannungen und die Leitung von Wärme. Eine Umhüllung des Verbundwerkstoffs könnte aufgedampft, aus Blech geformt, gefräst, aus Fasern oder Folien gewickelt werden oder ein einfaches umhüllendes Rohr sein.

**Reaktorentwicklung:** Die in dieser Arbeit gelieferten Daten liefern Ansätze für die Simulation der geeigneten Reaktorgeometrie und der sinnvollen Verteilung von Ausdehnungsräumen. Es könnte außerdem der Ausdehnungsraum in der Umhüllung eines MHV angeordnet werden. Ein wichtiger Beitrag ist es außerdem, in-situ die Reibungskoeffizienten zu bestimmen und die Wandreibung zu quantifizieren. Der Reibungskoeffizient ist beispielsweise abhängig von den kontaktierten Materialien, dem Hydrierungsgrad und der Reaktionstemperatur. Eine Beschichtung der MHV oder der Behälterwand zum Beispiel mit Graphit oder PTFE zur Senkung des Reibungskoeffizienten könnte Reibungseinflüsse minimieren. Ein weiterer Ansatz ist, eine hybride Speichertechnologie mit höchster Wasserstoffdichte zu entwickeln. Die hier gemessenen mechanischen Spannungen von Verbundwerkstoffen scheinen mit  $<10$  MPa im Vergleich zum Gasdruck für die Hydrierung hoch zu sein. Verglichen mit 700 bar Hochdruckspeichern (70 MPa) beträgt die mechanische Spannung nur ein Bruchteil und auch die Einleitung einer homogenen Spannung auf die Behälterwand scheint möglich. Ein Speicherbehälter, der zum einen mechanische Spannungen der MHV aufnimmt und den vorhandenen Porenraum mit Wasserstoffgas unter hohem Druck füllt, würde den Vorteil der hohen volumetrischen Speicherdichte der Metallhydridspeicher mit der erhöhten gravimetrischen Dichte der Gasspeicher kombinieren. Die Herausforderung dabei wird das thermische Management sein. Kohlenstofffaser-verstärkte-Kunststoffe (CFK) mit geringer Wärmeleitfähigkeit werden als Behältermaterial eingesetzt. Die Reaktionsenthalpie kann so nicht direkt über die Behälterwand abgeführt werden. Wärmetauscher oder eine Anpassung des Behältermaterials wären notwendig.

**Technologie:** Bei der Umsetzung der beschriebenen Forschungsansätze sollte stets im Vordergrund stehen, dass das vorhandene marktwirtschaftliche Potential gesteigert wird. Die Vorteile müssen weiter gestärkt und die Nachteile minimiert werden. Dazu müssen kostengünstige Hydridbildner mit maximalen Speicherdichten eingesetzt werden, um die Investitionskosten für das Speichermaterial zu minimieren. Es müssen technisch sinnvolle kontinuierliche Fertigungsmethoden der MHV genutzt werden, um Produktionskosten zu senken. Für eine ganzheitliche Betrachtung muss außerdem das Recycling der MHV und des Reaktors bewertet werden.

Gelingen diese Vorhaben, können Metallhydride die Wasserstoffspeicherung revolutionieren. Mit Hilfe dieser Innovation können neue Anwendungsfelder erschlossen und eine breitere Streuung der Wasserstofftechnologie ermöglicht werden. Schon heute zeigt die Metallhydridtechnologie bei geringem Gasdruck und einer moderaten Reaktionstemperatur höchste volumetrische Dichten, die herkömmlichen Methoden wie der Druckgasspeicherung überlegen sind. Der Einsatz von Metallhydrid-Verbundwerkstoffen ermöglicht weiterhin eine dynamische Be- und Entladung in wenigen Minuten. Das geringe Gefahrenpotential, kombiniert mit der Beachtung der Volumenausdehnung und den Folgen für die Reaktortechnologie, machen diese Methode zu einer der sichersten Wasserstoffspeichertechnologien der Gegenwart und der Zukunft.

# ANHANG

## A.1 ANHANG ZU KAPITEL 3

Zur Abschätzung der Fehler dieser Arbeit wurden qualitative und quantitative Fehlerbetrachtungen durchgeführt. Die Fehlerberechnung/Abschätzung zur Porosität, Dichte, zu Wasserstoffsorptionsmessungen in der Magnetschwebewaage und der Sieverts-Apparatur sind detailliert in anderen Arbeiten enthalten. Daher wird an dieser Stelle darauf verwiesen [86, 104, 170].

### A.1.1 MECHANISCHE SPANNUNGSMESSUNG

#### AXIALE RICHTUNG

Für die Fehlerbetrachtung wurde eine Bestimmung des Gesamtfehlers nach *Gauß* vorgenommen [163]. Es gilt die Formel zur Berechnung der axialen mechanischen Spannung aus Abschnitt 3.5:

$$\sigma_{\text{ax}}(F_{\text{ax}}, r_i, r_z, r_t) = \frac{F_{\text{ax}}}{\pi \cdot (r_i^2 - r_z^2 - 4r_t^2)} \quad (\text{A.1})$$

Zur Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes werden die partiellen Ableitungen der fehlerbehafteten Variablen gebildet:

$$\frac{\partial \sigma_{\text{ax}}}{\partial F_{\text{ax}}} = -\frac{1}{\pi \cdot (r_z^2 - r_i^2 + 4r_t^2)} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{ax}}}{\partial r_z} = \frac{2 \cdot F_{\text{ax}} \cdot r_z}{\pi \cdot (r_z^2 - r_i^2 + 4r_t^2)^2} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{ax}}}{\partial r_i} = \frac{2 \cdot F_{\text{ax}} \cdot r_i}{\pi \cdot (r_z^2 - r_i^2 + 4r_t^2)^2} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{ax}}}{\partial r_t} = \frac{8 \cdot F_{\text{ax}} \cdot r_t}{\pi \cdot (r_z^2 - r_i^2 + 4r_t^2)^2} \quad (\text{A.5})$$



Die Summe der partiellen Differentiale, multipliziert mit der Messunsicherheit der jeweiligen Größe, ergeben den Gesamtfehler:

$$\Delta\sigma_{ax} = \frac{\partial\sigma_{ax}}{\partial F_{ax}} \cdot \Delta F_{ax} + \frac{\partial\sigma_{ax}}{\partial r_z} \cdot \Delta r_z + \frac{\partial\sigma_{ax}}{\partial r_i} \cdot \Delta r_i + \frac{\partial\sigma_{ax}}{\partial r_t} \cdot \Delta r_t \quad (A.6)$$

Die Fehler der einzelnen Größen ergeben sich aus der Messunsicherheit des Messgeräts oder der Messkette (Kraftsensor, Messverstärker). Für Größen, die sich während der Messung ändern (Radien, Höhe des MHV) wird die Volumenausdehnung aus den Experimenten als Fehler mit angegeben. Dass Durchmesser und Höhe sich während des Ausbaus aus der Messspange ändern und der Pressling auffedert, kann nicht ausgeschlossen werden. Die Fehler der einzelnen Größen werden wie folgt zusammengefasst:

$$\Delta F_{ax} = (3 \% + 0,1 \%) \cdot F_{ax} \quad (A.7)$$

$$\Delta r_i = 0,1 \text{ mm} + 0,01 \text{ mm} \quad (A.8)$$

$$\Delta r_z = 3 \text{ mm} \cdot 10 \% \quad (A.9)$$

$$\Delta r_t = 0,75 \text{ mm} \cdot 10 \% \quad (A.10)$$

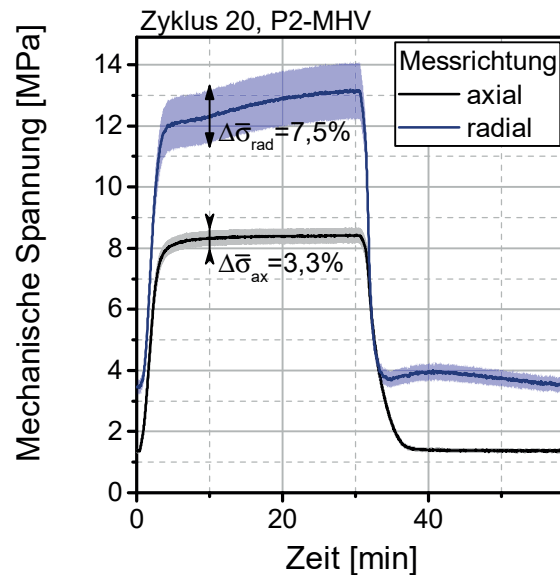
Für das Experiment zur Bestimmung der axialen und radialen Spannungen des P2-MHV (siehe Abbildung 5.8) sind die berechneten Fehler von Zyklus 20 in Abbildung A.1 dargestellt. In die Berechnung gehen die folgenden Messwerte ein:

$$r_i = 19,67 \text{ mm} \quad (A.11)$$

$$r_z = 3 \text{ mm} \quad (A.12)$$

$$r_t = 0,75 \text{ mm} \quad (A.13)$$

Der Fehler der axialen Spannung beträgt durchschnittlich 3,3 %.



**Abbildung A.1:** Spannungsentwicklung des P2-MHV in Zyklus 20 mit eingetragenem Fehler (Bedingungen siehe Abbildung 5.8).

## RADIALE RICHTUNG

Es wird wie im vorhergehenden Abschnitt zur Fehlerberechnung vorgegangen. Die Formel zur Berechnung der radialen mechanischen Spannung aus Abschnitt 3.5 wird genutzt:

$$\sigma_{\text{rad}}(F_{\text{rad}}, s_2, s_3, r_i, h) = \frac{F_{\text{rad}} \cdot s_3}{h \cdot 2 \cdot r_i \cdot s_2} \quad (\text{A.14})$$

Die partiellen Differentiale werden gebildet:

$$\frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial F_{\text{rad}}} = \frac{s_3}{2 \cdot h \cdot r_i \cdot s_2} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial s_2} = -\frac{F_{\text{rad}} \cdot s_3}{2 \cdot h \cdot r_i \cdot s_2^2} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial s_3} = \frac{F_{\text{rad}}}{2 \cdot h \cdot r_i \cdot s_2} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial r_i} = -\frac{F_{\text{rad}} \cdot s_3}{2 \cdot h \cdot r_i^2 \cdot s_2} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial h} = -\frac{F_{\text{rad}} \cdot s_3}{2 \cdot h^2 \cdot r_i \cdot s_2} \quad (\text{A.19})$$

Der Gesamtfehler ergibt sich zu:

$$\Delta \sigma_{\text{rad}} = \frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial F_{\text{rad}}} \cdot \Delta F_{\text{rad}} + \frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial s_2} \cdot \Delta s_2 + \frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial s_3} \cdot \Delta s_3 + \frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial r_i} \cdot \Delta r_i + \frac{\partial \sigma_{\text{rad}}}{\partial h} \cdot \Delta h \quad (\text{A.20})$$

Für Höhe und Durchmesser geht erneut die Volumenausdehnung mit in die Fehlerabschätzung ein. Die Fehler werden wie folgt zusammengefasst:

$$\Delta F_{\text{rad}} = (1 \% + 0,1 \%) \cdot F_{\text{rad}} \quad (\text{A.21})$$

$$\Delta r_i = 0,1 \text{ mm} + 0,01 \text{ mm} \quad (\text{A.22})$$

$$\Delta h = h \cdot 5 \% \quad (\text{A.23})$$

$$\Delta s_2 = 0,1 \text{ mm} + h \cdot 5 \% \quad (\text{A.24})$$

$$\Delta s_3 = 0,1 \text{ mm} + h \cdot 5 \%. \quad (\text{A.25})$$

Zur Veranschaulichung sind ebenfalls die Fehler von Zyklus 20 (P2-MHV) in Abbildung A.1 dargestellt. Es gehen zusätzlich zu den oben genannten Messgrößen die Folgenden mit in die Berechnung ein:

$$h = 12,35 \text{ mm} \quad (\text{A.26})$$

$$s_2 = 54,37 \text{ mm} \quad (\text{A.27})$$

$$s_3 = 240 \text{ mm} \quad (\text{A.28})$$

Der Fehler der radialen Spannung beträgt durchschnittlich 7,5 %.

## A.1.2 IN-SITU NEUTRONENRADIOGRAPHIE

### WIRKUNGSQUERSCHNITTE RELEVANTER ELEMENTE FÜR NEUTRONEN

Tabelle A.1 enthält die Wirkungsquerschnitte relevanter Elemente für Neutronen. Der gesamte Wirkungsquerschnitt<sup>30</sup> setzt sich aus einem kohärenten Streuanteil, einem inkohärenten Streuanteil und einem Absorptionsanteil zusammen [47].

**Tabelle A.1:** Wirkungsquerschnitte relevanter Elemente für kalte Neutronen mit einer Energie von 0,01 eV [35, 158, 216].

ISOTOP	WIRKUNGS- QUERSCHNITT $\kappa$ [b]	MASSENSCHWÄCHUNGS- KOEFFIZIENT $\xi'$ [cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	VERWENDUNG
<sup>1</sup> <sub>1</sub> H	41,87	25,019	Absorbiertes Gas
<sup>2</sup> <sub>1</sub> H	5,37	1,606	Absorbiertes Gas
<sup>48</sup> <sub>22</sub> Ti	17,33	0,218	TiMn <sub>2</sub> -bas. Legierung
<sup>51</sup> <sub>23</sub> V	12,87	0,152	TiMn <sub>2</sub> -bas. Legierung
<sup>55</sup> <sub>25</sub> Mn	23,27	0,255	TiMn <sub>2</sub> -bas. Legierung
<sup>56</sup> <sub>26</sub> Fe	16,45	0,184	TiMn <sub>2</sub> -bas. Legierung
<sup>90</sup> <sub>40</sub> Zr	5,59	0,037	TiMn <sub>2</sub> -bas. Legierung
<sup>25</sup> <sub>12</sub> Mg	3,03	0,073	Mg-bas. Legierung
<sup>58</sup> <sub>28</sub> Ni	32,09	0,334	Mg-bas. Legierung
<sup>140</sup> <sub>58</sub> Ce	4,56	0,020	Mg-bas. Legierung
<sup>12</sup> <sub>6</sub> C	5,25	0,263	Zweitphase der MHV
<sup>27</sup> <sub>13</sub> Al	1,86	0,043	Behältermaterial
<sup>56</sup> <sub>26</sub> Fe	16,45	0,177	Behältermaterial

<sup>30</sup>Häufig auch totaler Wirkungsquerschnitt genannt. Einheit: Barn. 1 b = 1 · 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>.

## MOBILER TESTSTAND

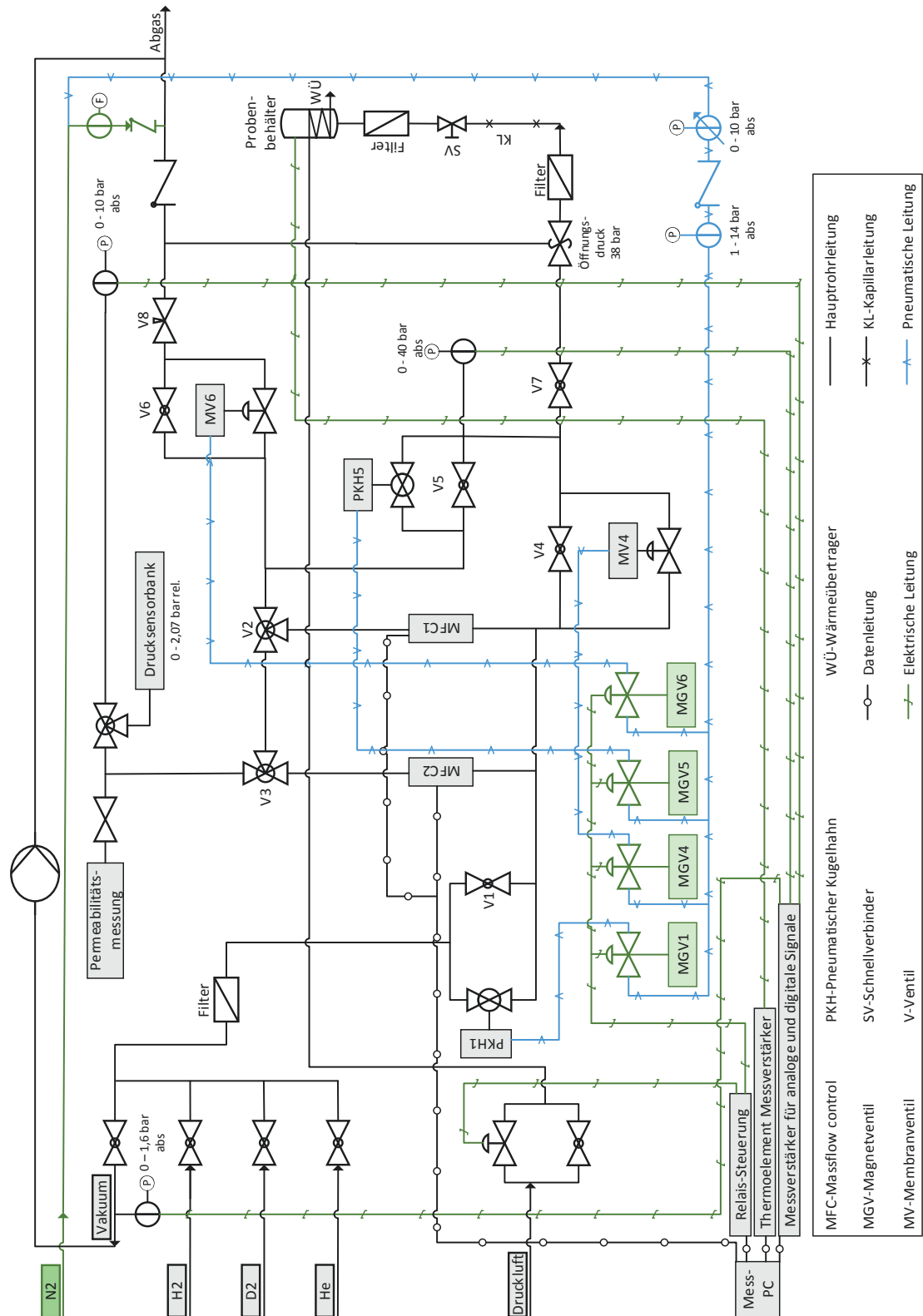


Abbildung A.2: Vereinfachtes Fließschema der Gassteuerung des mobilen Teststands.

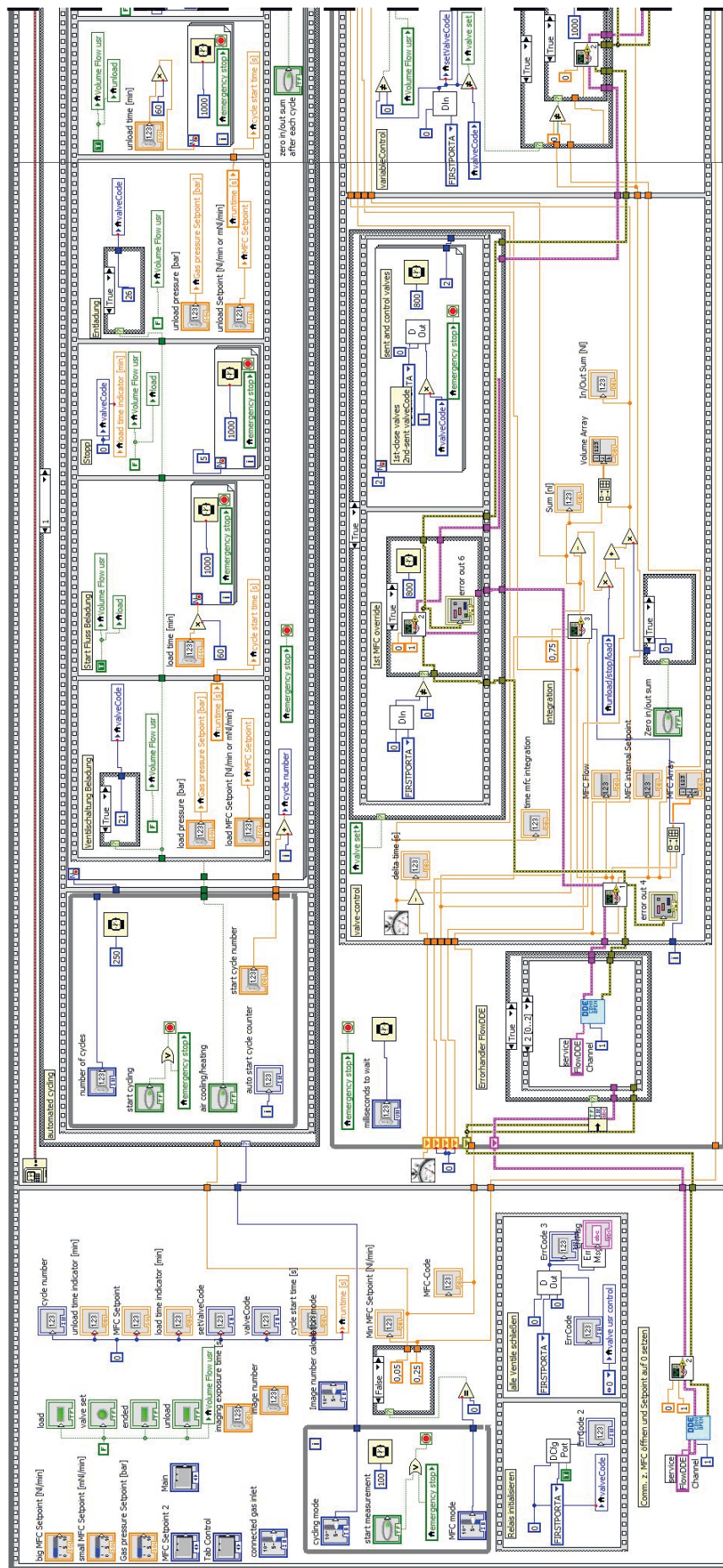


Abbildung A.3: Teil 1 des Blockdiagramms der mittels Labview ® programmierten Steuerungssoftware des mobilen Teststands.



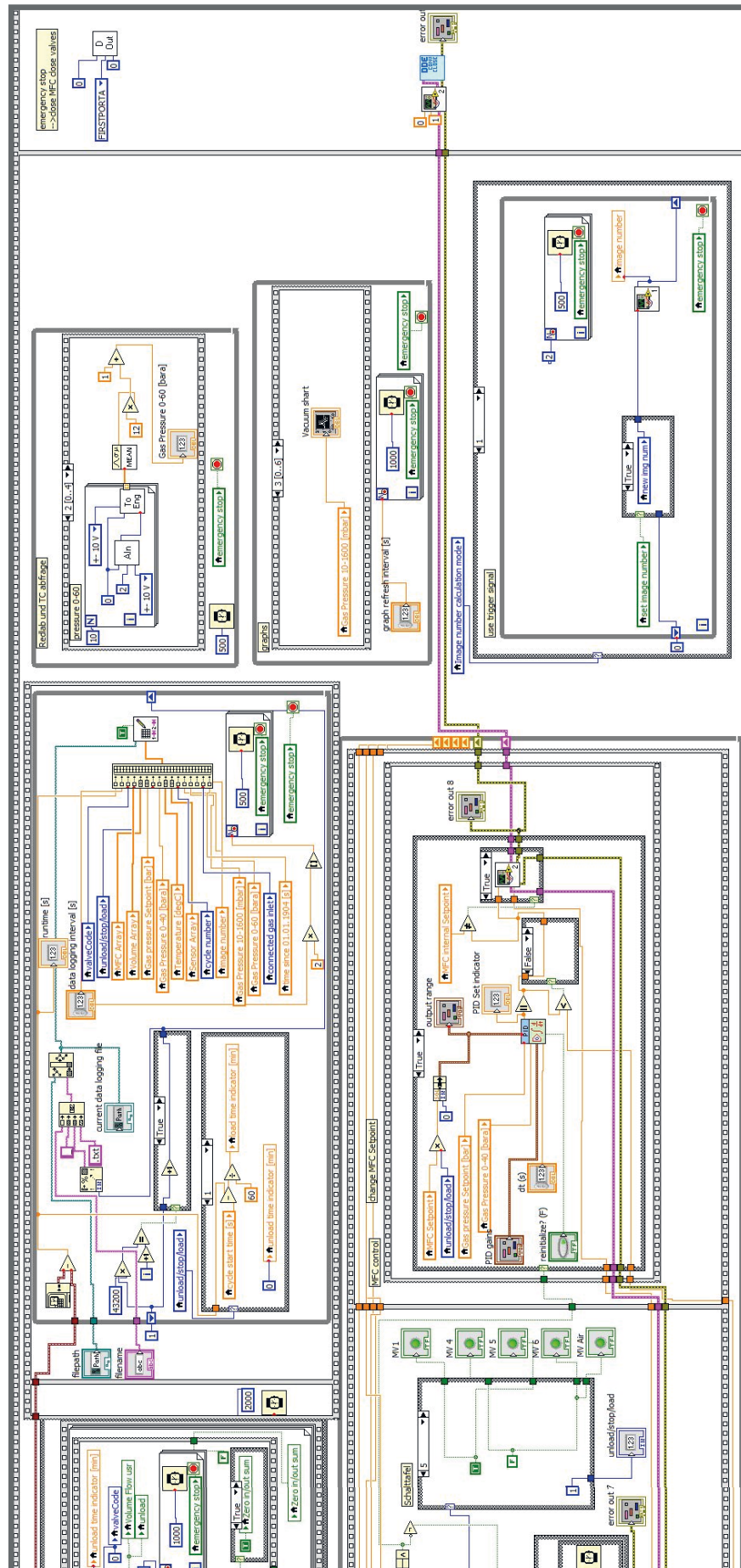


Abbildung A.4: Teil 2 des Blockdiagramms der mittels Labview ® programmierten Steuerungssoftware des mobilen Teststands.

## A.2 ANHANG ZU KAPITEL 4

### WÄRMELEITFÄHIGKEITEN UND GASPERMEABILITÄTEN DER $\text{TiMn}_2$ -BASIERTEN P1-MHV

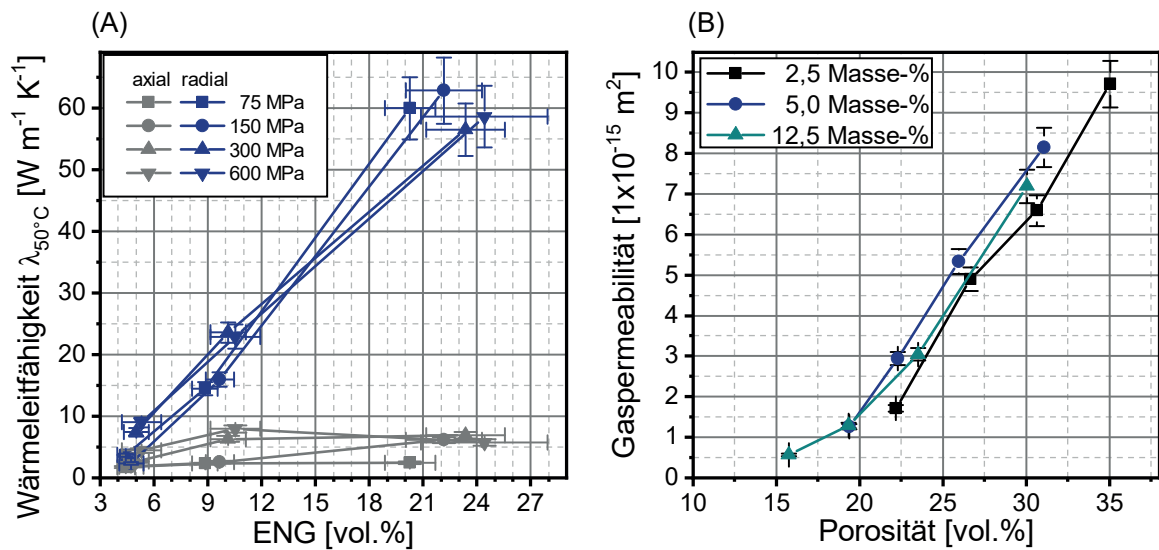


Abbildung A.5: (A) Wärmeleitfähigkeiten der P1-MHV in axialer und radialer Richtung. (B) Gaspermeabilitäten der P1-MPH in radialer Richtung, nach [175].

### ÄNDERUNG DER EIGENSCHAFTEN VON $\text{TiMn}_2$ -BASIERTEN MHV WÄHREND DER ZYKLIERUNG

Die Wärmeleitfähigkeit, Gaspermeabilität und die Porosität der P-MHV sind in Abbildung A.6 für die dehydrierten Zustände der Zyklen 0 (Ausgangszustand), 20, 40 und 85 dargestellt. Alle Presslinge wurden mit einem Graphitanteil von 5 Masse-% und einem Pressdruck von 75 MPa hergestellt. Eine starke Senkung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von initial  $14,4/7,5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  auf  $7,4/5,2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  für die P1/P2-MHV ist die Folge. Nach etwa 20 Zyklen ändert sich die Wärmeleitfähigkeit beider P-MHV kaum. Die Größenordnung ist für beide P-MHV gleich  $6,0 \pm 1,5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  und ausreichend für Beladungen innerhalb weniger Minuten [170]. Die initial stabilen F-MHV ließen sich nach mehreren Zyklen nicht weiter untersuchen, da Sie während des Ausbaus aus der Messspanne zerbrachen. Eine Charakterisierung bezüglich Wärmeleitfähigkeit und Gaspermeabilität war deshalb nicht möglich.

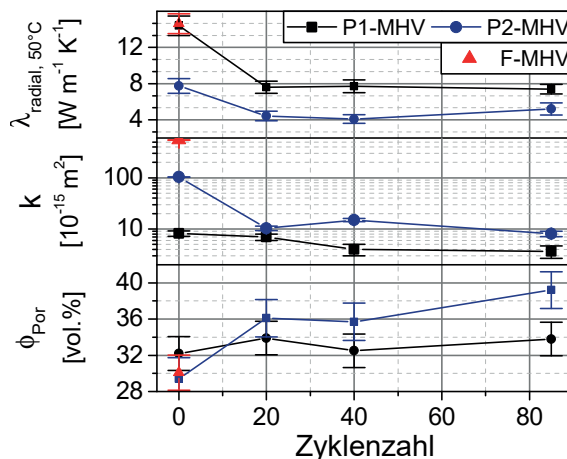


Abbildung A.6: Veränderung der Eigenschaften der P1-MHV und der P2-MHV (5 Masse-% ENG, 75 MPa Pressdruck) über 85 Wasserstoffab- und -desorptionszyklen, nach [170]. Für die Einordnung der F-MHV wurden die Werte des Verbundwerkstoffs vor der Zyklisierung eingetragen.

## EIGENSCHAFTEN DER ANALYSIERTEN PROBEN VOR DER ZYKLIERUNG

Tabelle A.2: Eigenschaften der TiMn<sub>2</sub>-basierten Materialien vor der Zyklisierung.

NR.	EXPERIMENT	ENG GEHALT [Massen.-%]	FORM	MASSE [g]	HÖHE [mm]	POROSITÄT [Volumen.-%]
1	Tomographie Radiographie	0	Granule	1,1	-	-
2	Radiographie	5	P2	3,15	6,74	27,0
3	Radiographie	5	F	3,57	7,54	25,1
4	Kraftmessung	5	P1	73,92	15,74	29,1
5	Kraftmessung	5	P2	58,90	12,35	28,8
6	Kraftmessung	5	F	68,23	14,25	27,3

## A.3 ANHANG ZU KAPITEL 5

### ENTSTEHENDE KRÄFTE DES VERBUNDWERKSTOFFS BEI DER HYDRIERUNG

Die Volumenausdehnung des Metalls im Verbundwerkstoff führt bei der Hydrierung zu einer Kraft, wenn die Ausdehnung in die Porosität des MHV eingeleitet wird. Die wirkende Kraft und deren Ausrichtung ist abhängig von der Partikelform und deren Orientierung im MHV. Um eine wirkende Gesamtkraft  $F_{\Delta V}$ , die durch die Volumenausdehnung entsteht, zu bestimmen, wurden die axialen und radialen Kräfte summiert:

$$F_{\Delta V} = \sum F_{ax} + \sum F_{rad} \quad (A.29)$$

Die normal auf der Oberfläche des Mantels wirkende Radialspannung erzeugt die gesamte Radialkraft.  $\sigma_{rad}$  wird integriert über die Länge des MHV  $l$  und den Winkel  $\phi$ :

$$\sum F_{rad} = \int_0^h \int_0^{2\pi} \sigma_{rad} r d\phi dl = \sigma_{rad} \cdot r \cdot 2\pi \cdot h \quad (A.30)$$

Die Axialspannung wirkt entsprechend über die Schnittfläche des MHV:

$$\sum F_{ax} = \sigma_{ax} \cdot \pi \cdot r^2 \quad (A.31)$$

### SPANNUNGEN IN EINER UMHÜLLUNG

Eine zylinderförmige Umhüllung mit dem Radius  $r = 15$  mm eines Verbundwerkstoffs würde axiale Spannungen  $\sigma_{MHV,ax}$  und radiale Spannungen  $\sigma_{MHV,rad}$  des MHV aufnehmen. Die Spannungen führen in der Umhüllung zu Tangentialspannungen  $\sigma_{tan}$ , Längsspannungen  $\sigma_l$  und Radialspannungen  $\sigma_{rad,Wand}$ . Für die folgende Berechnung wird angenommen, dass die Wandstärke gering ist und die Spannungen über  $s$  konstant sind:

$$s = 1 \text{ mm} \quad (\text{A.32})$$

$$r_a = r_i + s \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{r_a}{r_i} < 1,2 \quad (\text{A.34})$$

Über die Wandstärke  $s$  ändert sich damit die radiale Spannung in der Wand von

$$\sigma_{\text{rad,Wand}}(r_i) = -\sigma_{\text{rad,MHV}} \quad \text{zu} \quad (\text{A.35})$$

$$\sigma_{\text{rad,Wand}}(r_i + s) = 0. \quad (\text{A.36})$$

Die Spannungen in der Wandung ergeben sich wie folgt:

$$\bar{\sigma}_{\text{rad,Wand}} = -\frac{\sigma_{\text{rad}}}{2} \quad (\text{A.37})$$

$$\sigma_{\text{tan}} = \frac{\sigma_{\text{rad}} \cdot r}{s} \quad (\text{A.38})$$

$$\sigma_l = \frac{\sigma_{\text{ax}} \cdot r}{2 \cdot s} \quad (\text{A.39})$$

Zur Überführung des mehrachsigen Spannungszustandes auf einen ebenen Spannungszustand wurde eine Vergleichsspannung berechnet. Für duktile Werkstoffe unter dynamischer Belastung lässt sich die Gestaltänderungsenergiehypothese („GE“-Hypothese oder „von Mises“-Hypothese) anwenden [89]:

$$\sigma_v = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(\sigma_{\text{tan}} - \sigma_l)^2 + (\sigma_l - \sigma_{\text{rad,Wand}})^2 + (\sigma_{\text{rad,Wand}} - \sigma_{\text{tan}})^2} \quad (\text{A.40})$$

# LITERATURVERZEICHNIS

- [1] AASADNIA, M. ; MEHRPOOYA, M.: Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review. In: Applied Energy 212 (2018), S. 57–83
- [2] ABDALLA, A. M. ; HOSSAIN, S. ; NISFINDY, O. B. ; AZAD, A. T. ; DAWOOD, M. ; AZAD, A. K.: Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. In: Energy Conversion and Management 165 (2018), S. 602–627
- [3] AHLUWALIA, R. K. ; HUA, T. Q. ; PENG, J.-K. ; LASHER, S. ; MCKENNEY, K. ; SINHA, J. ; GARDINER, M.: Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. In: International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), Nr. 9, S. 4171–4184
- [4] ALI, W. ; LI, M. ; GAO, P. ; WU, C. ; LI, Q. ; LU, X. ; LI, C.: Hydrogenation properties of Ti-Fe-Mn alloy with Cu and Y as additives. In: International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017), Nr. 4, S. 2229–2238
- [5] ANDERSON, M. L. ; ANDERSON, I. E.: Gas atomization of metal hydrides for Ni–MH battery applications. In: Journal of Alloys and Compounds 313 (2000), Nr. 1-2, S. 47–52
- [6] AO, B. Y. ; CHEN, S. X. ; JIANG, G. Q.: A study on wall stresses induced by LaNi<sub>5</sub> alloy hydrogen absorption–desorption cycles. In: Journal of Alloys and Compounds 390 (2005), Nr. 1-2, S. 122–126
- [7] ASLAM, R. ; MÜLLER, K. ; MÜLLER, M. ; KOCH, M. ; WASSERSCHIED, P. ; ARLT, W.: Measurement of Hydrogen Solubility in Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers. In: Journal of Chemical & Engineering Data 61 (2016), Nr. 1, S. 643–649
- [8] AU, M. ; WU, J. ; WANG, Q.-D.: Some engineering methods for eliminating deformation and expansion damage of hydride storage containers. In: Journal of the Less Common Metals 172-174 (1991), S. 1168–1174
- [9] AYDINLI, A. ; AKTEKIN, B. ; ÖZTÜRK, T.: Size reduction in Mg rich intermetallics via hydrogen decrepitation. In: Journal of Alloys and Compounds 645 (2015), S. S27–S31
- [10] BAERNS, M.: Technische Chemie. 2. Auflage. Hoboken : Wiley Verlag, 2013. – ISBN 978-3-527-33072-0
- [11] BAO, Z. ; YUAN, S.: Performance investigation of thermal energy storage systems using metal hydrides adopting multi-step operation concept. In: International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), Nr. 11, S. 5361–5370



- [12] BARANOWSKI, B. ; FILIPEK, S. M.: 45 Years of Nickel Hydride. In: ChemInform 36 (2005), Nr. 29
- [13] BARANOWSKI, B. ; MAJCHRZAK, S. ; FLANAGAN, T. B.: The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents. In: Journal of Physics F: Metal Physics 1 (1971), Nr. 3, S. 258–261
- [14] BENYELLOUL, K. ; BOUHADDA, Y. ; BOUOUDINA, M. ; FARAOUN, H. I. ; AOURAG, H. ; SEDDIK, L.: The effect of hydrogen on the mechanical properties of FeTi for hydrogen storage applications. In: International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), Nr. 24, S. 12667–12675
- [15] BERNAUER, O. ; TÖPLER, J.: Bau und Erprobung eines stationären Hydridspeichers: Vertrag Nr. EHC-44-015-D. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 1988
- [16] BIERT, L. van ; GODJEVAC, M. ; VISSER, K. ; ARAVIND, P. V.: A review of fuel cell systems for maritime applications. In: Journal of Power Sources 327 (2016), S. 345–364
- [17] BLACH, T. P. ; GRAY, E. A.: Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. In: Journal of Alloys and Compounds 446-447 (2007), S. 692–697
- [18] BORGSCHULTE, A. ; KATO, S. ; BIELMANN, M. ; ZÜTTEL, A.: Experimental Techniques to Measure of the Equilibrium Plateau Pressures of Metal Hydrides. In: KANDALAM, A. K. (Hrsg.) ; JENA, P. (Hrsg.) ; SUN, Q. (Hrsg.): Materials issues in a hydrogen economy. World Scientific Pub. Co, 2009, S. 184–191. – ISBN 978-981-283-801-8
- [19] BORZONE, E. M. ; BARUJ, A. ; MEYER, G.O: Design and operation of a hydrogen purification prototype based on metallic hydrides. In: Journal of Alloys and Compounds 695 (2017), S. 2190–2198
- [20] BRONGER, W.: Komplexe Übergangsmetallhydride. In: Angewandte Chemie 103 (1991), Nr. 7, S. 776–784
- [21] BROOM, D. P. ; WEBB, C. J.: Pitfalls in the characterisation of the hydrogen sorption properties of materials. In: International Journal of Hydrogen Energy (2017)
- [22] BROSE, J.: Beitrag zum Festigkeits- und Sicherheitsverhalten von Hydridspeicherelementen unter dem speziellen Aspekt der Volumendehnung des eingesetzten Speichermaterials bei der Wasserstoffbeladung, Universität Dortmund, Dissertation, 1985
- [23] BUCHNER, H.: The hydrogen/hydride energy concept. In: International Journal of Hydrogen Energy 3 (1978), Nr. 4, S. 385–406
- [24] BUCHNER, H.: Perspectives for metal hydride technology. In: Progress in Energy and Combustion Science 6 (1980), Nr. 4, S. 331–346
- [25] BUCHNER, H.: The daimler-benz hydride vehicle project. In: International Journal of Hydrogen Energy 7 (1982), Nr. 3, S. 259–266
- [26] BUCHNER, H.: Energiespeicherung in Metallhydriden. Wien : Springer Verlag, 1982. – ISBN 0-387-81703-4
- [27] BÜRGER, I. ; DIETERICH, M. ; POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; LINDER, M.: Standardized hydrogen storage module with high utilization factor based on metal hydride-graphite composites. In: Journal of Power Sources 342 (2017), S. 970–979

- [28] BUTSCHEK, F.: Industrialisierung: Ursachen, Verlauf, Konsequenzen. UTB GmbH, 2006
- [29] CAO, Z. ; OUYANG, L. ; WANG, H. ; LIU, J. ; SUN, D. ; ZHANG, Q. ; ZHU, M.: Advanced high-pressure metal hydride fabricated via Ti–Cr–Mn alloys for hybrid tank. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 6, S. 2717–2728
- [30] CAO, Z. ; OUYANG, L. ; WANG, H. ; LIU, J. ; SUN, L. ; ZHU, M.: Composition design of Ti–Cr–Mn–Fe alloys for hybrid high-pressure metal hydride tanks. In: Journal of Alloys and Compounds 639 (2015), S. 452–457
- [31] CAO, Z. ; OUYANG, L. ; WANG, H. ; LIU, J. ; SUN, L. ; ZHU, M.: Composition design of Ti–Cr–Mn–Fe alloys for hybrid high-pressure metal hydride tanks. In: Journal of Alloys and Compounds 639 (2015), S. 452–457
- [32] CAPPILLINO, P. J. ; LAVERNIA, E. J. ; ONG, M. D. ; WOLFER, W. G. ; YANG, N. Y.: Plastic deformation and hysteresis for hydrogen storage in Pd–Rh alloys. In: Journal of Alloys and Compounds 586 (2014), S. 59–65
- [33] CAPURSO, G. ; AGRESTI, F. ; LO RUSSO, S. ; MADDALENA, A. ; PRINCIPI, G. ; CAVALLARI, A. ; GUARDAMAGNA, C.: Performance tests of a small hydrogen reactor based on Mg–Al pellets. In: Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), S. S646–S649
- [34] CAPURSO, G. ; SCHIAVO, B. ; JEPSEN, J. ; LOZANO, G. A. ; METZ, O. ; SACCONI, A. ; NEGRI, S. de ; BELLOSTA VON COLBE, J. M. ; KLASSEN, T. ; DORNHEIM, M.: Development of a modular room-temperature hydride storage system for vehicular applications. In: Applied Physics A Materials Science & Processing 122 (2016), Nr. 3, S. 3832
- [35] CHADWICK, M. B. ; ET AL.: ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sections, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data. In: Nuclear Data Sheets 112 (2011), Nr. 12, S. 2887–2996
- [36] CHAISE, A. ; RANGO, P. de ; MARTY, P. ; FRUCHART, D.: Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. In: International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), S. 6311–6322
- [37] CHAISE, A. ; RANGO, P. de ; MARTY, P. ; FRUCHART, D. ; MIRAGLIA, S. ; OLIVÈS, R. ; GARRIER, S.: Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. In: International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009), Nr. 20, S. 8589–8596
- [38] CHARLAS, B. ; CHAISE, A. ; GILLIA, O. ; DOREMUS, P. ; IMBAULT, D.: Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles. In: International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), Nr. 21, S. 16031–16041
- [39] CHARLAS, B. ; KNEIB, F. ; GILLIA, O. ; IMBAULT, D. ; DOREMUS, P.: A tool for modelling the breathing of hydride powder in its container while cyclically absorbing and desorbing hydrogen. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 5, S. 2283–2294
- [40] CHEN, Y. ; SEQUEIRA, C. ; CHEN, C. ; WANG, X. ; WANG, Q.: Metal hydride beds and hydrogen supply tanks as minitype PEMFC hydrogen sources. In: International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003), S. 329–333
- [41] CHILEV, Ch. ; LAMARI, F. D.: Hydrogen storage at low temperature and high pressure for application in automobile manufacturing. In: International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), Nr. 3, S. 1744–1758

- [42] DA COSTA, D. H. ; GOLOBEN, P. M. ; TRAGNA, D. C.: Fuel gauge for hydrogen storage media. Hera USA Inc., Patent, US 7254983 B2, 2007
- [43] DALLADAY-SIMPSON, P. ; HOWIE, R. T. ; GREGORYANZ, E.: Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals. In: Nature 529 (2016), Nr. 7584, S. 63–67
- [44] DANNEKER, W. ; ET AL.: Lexikon der Chemie. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2008
- [45] DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: Europäische Druckgeräterichtlinie. 1997
- [46] DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE: Eigenschaften 1.4404: Nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl. 2017. – URL [https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404\\_de.pdf](https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404_de.pdf). – Zugriffsdatum: 2017-09-26
- [47] DIANOUX, A. J. ; LANDER, G. H.: Neutron data booklet. 2. Auflage. Philadelphia PA : Old City, 2003. – ISBN 0970414374
- [48] DINACHANDRAN, L. ; MOHAN, G.: Numerical simulation of the parametric influence on the wall strain distribution of vertically placed metal hydride based hydrogen storage container. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 16, S. 5689–5700
- [49] DOMSCHKE, T. ; NIETSCH, T. ; SCHUTT, E.: The temperature-dependence of hydrogen sorption in metal hydrides. In: International Journal of Hydrogen Energy 16 (1991), Nr. 4, S. 255–263
- [50] DOMSCHKE, T. ; SCHUTT, E. ; HAAS, I.: Research on kinetics of hydrogen sorption in low-temperature metal hydrides. In: International Journal of Hydrogen Energy 14 (1989), Nr. 9, S. 671–676
- [51] DORNHEIM, M. ; DOPPIU, S. ; BARKHORDARIAN, G. ; BOESENBERG, U. ; KLASSEN, T. ; GUTFLEISCH, O. ; BORMANN, R.: Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. In: Scripta Materialia 56 (2007), Nr. 10, S. 841–846
- [52] DUAN, W. ; DU, J. ; WANG, Z. ; NIU, Y. ; HUANG, T. ; LI, Z. ; WU, Z.: Strain variation on the reaction tank of high hydrogen content during hydrogen absorption-desorption cycles. In: International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), S. 2347–2351
- [53] DUNNING, J. R. ; PEGRAM, G. B. ; FINK, G. A. ; MITCHELL, D. P.: Interaction of Neutrons with Matter. In: Physical Review 48 (1933), S. 265–280
- [54] DURBIN, D. J. ; MALARDIER-JUGROOT, C.: Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications: Review. In: International Journal of Hydrogen Energy (2013), Nr. 38, S. 14595–14617
- [55] EBERLE, U. ; FELDERHOFF, M. ; SCHÜTH, F.: Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. In: Angewandte Chemie International Edition 48 (2009), S. 6608–6630
- [56] EHRET, O. ; BONHOFF, K.: Hydrogen as a fuel and energy storage: Success factors for the German Energiewende. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 15, S. 5526–5533
- [57] FICHTNER, M.: Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage. In: Advanced Engineering Materials 7 (2005), Nr. 6, S. 443–455

- [58] FIORI, C. ; DELL'ERA, A. ; ZUCCARI, F. ; SANTIANGELI, A. ; D'ORAZIO, A. ; ORECCHINI, F.: Hydrides for submarine applications: Overview and identification of optimal alloys for air independent propulsion maximization. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 35, S. 11879–11889
- [59] FISCHER, P. ; SCHEFER, J. ; YVON, K. ; SCHLAPBACH, L. ; RIESTERER, T.: Orthorhombic Structure of TiFeD. In: Journal of the Less Common Metals 1987 (1987), Nr. 129, S. 39–45
- [60] FLANAGAN, T. B.: Thermodynamics of Metal-Hydrogen Systems. In: BAMBAKIDIS, G. (Hrsg.): Metal Hydrides. Springer US, 1981 (NATO Advanced Study Institutes Series, Series B), S. 361–377. – ISBN 9781475758160
- [61] FLANAGAN, T. B. ; CHUNG, H. S. ; CHOONG-NYEON, P.: The thermodynamics of hysteresis for high pressure metal hydrides. In: Journal of the Less Common Metals 125 (1986), S. 247–260
- [62] FLANAGAN, T. B. ; CLEWLEY, J. D.: Hysteresis in metal hydrides. In: Journal of the Less Common Metals 83 (1982), Nr. 1, S. 127–141
- [63] FLANAGAN, T. B. ; MASON, N. B. ; BIRNBAUM, H. K.: The effect of stress on hydride precipitation. In: Scripta Metallurgica 15 (1981), Nr. 1, S. 109–112
- [64] FLANAGAN, T. B. ; PARK, C.-N. ; OATES, W. A.: Hysteresis in Solid State Reactions. In: Progress in Solid State Chemistry 23 (1995), S. 291–363
- [65] FLORIDES, G. A. ; CHRISTODOULIDES, P.: Global warming and carbon dioxide through sciences. In: Environment international 35 (2009), Nr. 2, S. 390–401
- [66] FORCHHEIMER, P.: Wasserbewegung durch Boden. In: Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 54 (1901), S. 1781–1788
- [67] FRANKE, I. ; HENTSCHEL, O. ; NITSCHKE, D. S. M. ; BAUER, H.-D. ; SCHEPPAT, B.: Parallel FTIR-ATR and gravimetric in-situ measurements on sodium alanate powder samples during hydrogen desorption. In: International Journal of Hydrogen Energy (2013), Nr. 38, S. 16161–16167
- [68] FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT: Besser fahren mit Wasserstoff: Hydrogenia auf Jungfernfahrt. 20.6.2012. – URL <https://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2012/juni/besser-fahren-mit-wasserstoff-hydrogenia.html>. – Zugriffsdatum: 02.11.2017
- [69] FUKAI, Y.: From metal hydrides to the metal-hydrogen system. In: Journal of the Less Common Metals 172-174 (1991), S. 8–19
- [70] FUKAI, Y.: Springer Series in Materials Science. Bd. 21: The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties. 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. – ISBN 10 3-540-00494-7
- [71] GALVIS ESCOBAR, A. R. ; CHAISE, A. ; IOSUB, V. ; SALQUE, B. ; FERNANDEZ, J. F. ; GILLIA, O.: Stress effect on the swelling/shrinking behavior of an AB<sub>2</sub> alloy during hydrogenation cycles. In: International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017), Nr. 35, S. 22422–22431
- [72] GANGU, K. K. ; MADDILA, S. ; MUKKAMALA, S. B. ; JONNALAGADDA, S. B.: Characteristics of MOF, MWCNT and graphene containing materials for hydrogen storage: A review. In: Journal of Energy Chemistry 30 (2019), S. 132–144

- [73] GARRIER, S. ; CHAISE, A. ; RANGO, P. de ; MARTY, P. ; DELHOMME, B. ; FRUCHART, D. ; MIRAGLIA, S.: MgH<sub>2</sub> intermediate scale tank tests under various experimental conditions. In: International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), Nr. 16, S. 9719–9726
- [74] GfE METALLE UND MATERIALIEN GMBH: Datasheet HYDRALLOY C: GfE Spec. 2004732 / 2005169 / 2019929. 2017
- [75] GHOSH, P. C. ; VASUDEVA, U.: Analysis of 3000T class submarines equipped with polymer electrolyte fuel cells. In: Energy 36 (2011), Nr. 5, S. 3138–3147
- [76] GKANAS, E. I. ; MAKRIDIS, S. ; PANAGAKOS, G. ; STUBOS, A. ; PANAGIOTA, M. ; GEORGIOU, S. ; MARTIN, K.: Effective heat management of rectangular metal hydride tanks for green building applications. 12.07.2017, Vortrag auf der 7<sup>th</sup> World Hydrogen Technology Convention in Prag (Tschechische Republik)
- [77] GONDEK, Ł. ; HEUBNER, F. (Hrsg.): Neutron diffraction results - Hydralloy System. Experimentelle Messung, E-Mail. 17.05.2017
- [78] GOTTSTEIN, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – ISBN 978-3-540-71104-9
- [79] GREGORIEV, S. A. ; POREMBSKIY, V.I. ; KOROBTSSEV, S. V. ; FATEEV, V. N. ; AUPRÊTRE, F. ; MILLET, P.: High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. In: International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), S. 2721–2728
- [80] GRIESCHE, A. ; GROSSE, M. ; SCHILLINGER, B.: Neutron Imaging. In: FRUCHART, D. (Hrsg.) ; FRITZSCHE, H. (Hrsg.) ; HUOT, J. (Hrsg.): Neutron scattering and other nuclear techniques for hydrogen in materials. Switzerland : Springer, 2016 (Neutron scattering applications and techniques), S. 193–225. – ISBN 978-3-319-22792-4
- [81] GURSU, S. ; LORDGOOEI, M. ; SHERIF, S. ; VEZIROGLU, T.: An optimization study of liquid hydrogen boil-off losses. In: International Journal of Hydrogen Energy 17 (1992), Nr. 3, S. 227–236
- [82] HAAS, I.: Zum Einfluss mechanischer Spannungen auf das Sorptionsgleichgewicht und den Druckverlust von Niedertemperatur-Metallhydridschüttungen bei der Sorption von Wasserstoff, Technische Universität Berlin, Dissertation, 10.01.1994
- [83] HAAS, I. ; SCHUTT, E.: The effect of mechanical stress on the absorption of hydrogen by metal hydrides. In: International Journal of Hydrogen Energy 16 (1991), Nr. 12, S. 815–820
- [84] HÄUSSERMANN, U. ; BLOMQUIST, H. ; NORÉUS, D.: Bonding and Stability of the Hydrogen Storage Material Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. In: Inorganic Chemistry 41 (2002), Nr. 14, S. 3684–3692
- [85] HE, T. ; PEI, Q. ; CHEN, P.: Liquid organic hydrogen carriers. In: Journal of Energy Chemistry 24 (2015), Nr. 5, S. 587–594
- [86] HERBRIG, K.: In-Situ-Diagnostik und Simulation des Wasserstoffsorptionsverhaltens von AB<sub>2</sub>-basierten Metallhydridverbundwerkstoffen, Technische Universität Dresden, Arbeiten als Doktorand am Lehrstuhl für Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe in den Jahren 2012-2016, Entwurf der Dissertation, 2019
- [87] HERBRIG, K. ; POHLMANN, C. ; GONDEK, Ł. ; FIGIEL, H. ; KARDJILOV, N. ; HILGER, A. ; MANKE, I. ; BANHART, J. ; KIEBACK, B. ; RÖNTZSCH, L.: Investigations of the structural stability of metal hydride composites by in-situ neutron imaging. In: Journal of Power Sources 293 (2015), S. 109–118



- [88] HERBRIG, K. ; RÖNTZSCH, L. ; POHLMANN, C. ; WEISSGÄRBER, T. ; KIEBACK, B.: Hydrogen storage systems based on hydride-graphite composites: computer simulation and experimental validation. In: International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), S. 7026–7036
- [89] HERZ, R.: Grundlagen der Rohrleitungs- und Apparatechnik. 2. Aufl. Essen : Vulkan-Verl., 2004. – ISBN 3802727339
- [90] HEUBNER, F.: Untersuchungen zur Gaspermeabilität von Hydrid-Graphit-Presslingen für die Wasserstoffspeicherung, Technische Universität Dresden, Großer Beleg, 2012
- [91] HEUBNER, F.: Ausdehnungsverhalten und Kraftentwicklung von Hydrid-Graphit-Verbundwerkstoffen während der zyklischen Hydrierung, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2014
- [92] HEUBNER, F. ; MAUERMANN, S. ; KIEBACK, B. ; RÖNTZSCH, L.: Stress development of metal hydride composites for high density hydrogen storage applications. In: Journal of Alloys and Compounds 705 (2017), S. 176–182
- [93] HEUBNER, F. ; POHLMANN, C. ; MAUERMANN, S. ; KIEBACK, B. ; RÖNTZSCH, L.: Mechanical stresses originating from metal hydride composites during cyclic hydrogenation. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 32, S. 10123–10130
- [94] HEUBNER, F. ; POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; KIEBACK, B.: Messeinrichtung und Verfahren zur Bestimmung der Menge eines in einem Speicher aufgenommenen Gases an einem porösen Speichermaterial. Technische Universität Dresden und die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Patent, DE 10 2015 100 584 B3, 2015
- [95] HEYN, W.: Legierungsdesign und Charakterisierung von schmelzgesponnenen Mg-Ni-Ce- / Mg-Cu-Ce-Legierungen für die Wasserstoffspeicherung, Technische Universität Dresden, Interdisziplinäre Projektarbeit, 24.03.2016
- [96] HÖHNE, M. ; HAPKE, J. ; SCHMITZ, G.: Fortschritt-Berichte VDI-Reihe 3, Verfahrenstechnik. Bd. 812: Simulation und Optimierung eines thermischen Energiespeichers auf Metallhydridbasis. VDI-Verl., 2004. – ISBN 3-18-381203-7
- [97] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin : de Gruyter Verlag, 2007. – ISBN 3110177706
- [98] HUA, T. Q. ; AHLUWALIA, R. K. ; PENG, J.-K. ; KROMER, M. ; LASHER, S. ; MCKENNEY, K. ; LAW, K. ; SINHA, J.: Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. In: International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), S. 3037–3049
- [99] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: DIN ISO 16111 - Transportable gas storage devices - Hydrogen absorbed in reversible metal hydride. 15.11.2008
- [100] ITO, H. ; MIYAZAKI, N. ; ISHIDA, M. ; NAKANO, A.: Efficiency of unitized reversible fuel cell systems. In: International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), Nr. 13, S. 5803–5815
- [101] JAIN, I.P. ; LAL, C. ; JAIN, A.: Hydrogen storage in Mg: A most promising material. In: International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), Nr. 10, S. 5133–5144

- [102] JIAN-BIN, H. ; SHAO-WU, W. ; YONG, L. ; ZONG-CI, Z. ; XIN-YU, W.: Debates on the Causes of Global Warming. In: Advances in Climate Change Research 3 (2012), Nr. 1, S. 38–44
- [103] JIAN-BIN, H. ; SHAO-WU, W. ; YONG, L. ; ZONG-CI, Z. ; XIN-YU, W.: The Science of Global Warming. In: Advances in Climate Change Research 3 (2012), Nr. 3, S. 174–178
- [104] KALINICHENKA, S.: Rascherstartete nanokristalline Magnesiumlegierungen für die Wasserstoffspeicherung, Technische Universität Dresden, Dissertation, 22.08.2011
- [105] KALINICHENKA, S. ; RÖNTZSCH, L. ; BAEHTZ, C. ; WEISSGÄRBER, T. ; KIEBACK, B.: Hydrogen desorption properties of melt-spun and hydrogenated Mg-based alloys using in situ synchrotron X-ray diffraction and TGA. In: Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), S. S629–S632
- [106] KARDJILOV, N. ; DAWSON, M. ; HILGER, A. ; MANKE, I. ; STROBL, M. ; PENUMADU, D. ; KIM, F. H. ; GARCIA-MORENO, F. ; BANHART, J.: A highly adaptive detector system for high resolution neutron imaging. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 651 (2011), Nr. 1, S. 95–99
- [107] KARDJILOV, N. ; HILGER, A. ; MANKE, I.: CONRAD-2: Cold Neutron Tomography and Radiography at BER II (V7). In: Journal of Large-Scale Research Facilities 2 (2016), S. 1–6
- [108] KARDJILOV, N. ; HILGER, A. ; MANKE, I. ; BANHART, J.: CONRAD-2 - The neutron imaging instrument at HZB. In: Neutron News (2004), Nr. 25, S. 23–26
- [109] KIKKINIDES, E. S.: Design and optimization of hydrogen storage units using advanced solid materials: General mathematical framework and recent developments. In: Computers and Chemical Engineering 35 (2011), S. 1923–1936
- [110] KIM, J. K. ; BLANCA, M. ; RAZANI, A. ; LEE, K.-H.: Metal hydride compacts of improved thermal conductivity. In: International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001), S. 609–613
- [111] KIM, K.: Performance of high power metal hydride reactors. In: International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998), Nr. 5, S. 355–362
- [112] KIM, K. J. ; LLOYD, G. ; FELDMAN, K. T. ; RAZANI, A.: Thermal analysis of the  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mm}_{0,6}\text{Ni}_5$  metal-hydride reactor. In: Applied Thermal Engineering 18 (1998), Nr. 12, S. 1325–1336
- [113] KLAAS, K. ; KIRCHER, O.: Cryo-Compressed Hydrogen Storage. 28.09.2012
- [114] KLEIN, H.-P. ; GROLL, M.: Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds. In: International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004), Nr. 14, S. 1503–1511
- [115] KUMAR, S. ; TIWARI, G. P. ; SONAK, S. ; JAIN, U. ; KRISHNAMURTHY, N.: High performance FeTi – 3.1 mass % V alloy for on board hydrogen storage solution. In: Energy 75 (2014), S. 520–524
- [116] LATROCHE, M.: Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004), Nr. 2-3, S. 517–522

- [117] LEH, D. ; MAGNEVILLE, B. ; SAFFRÉ, P. ; FRANCESCATO, P. ; ARRIEUX, R. ; VILLALONGA, S.: Optimisation of 700 bar type IV hydrogen pressure vessel considering composite damage and dome multi-sequencing. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 38, S. 13215–13230
- [118] LENG, H. ; YU, Z. ; YIN, J. ; LI, Q. ; WU, Z. ; CHOU, K.-C.: Effects of Ce on the hydrogen storage properties of  $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$  alloy. In: International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017), Nr. 37, S. 23731–23736
- [119] LENNARD-JONES, J. E.: Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. In: Transactions of the Faraday Society 28 (1932), S. 333
- [120] LIBOWITZ, G. G.: Metallic hydrides; Fundamental properties and applications. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids 55 (1994), S. 1461–1470
- [121] LIN, C.-K ; CHEN, Y.-C: Effects of cyclic hydriding-dehydriding reactions of  $\text{LaNi}_5$  on the thin-wall deformation of metal hydride storage vessels with various configurations. In: Renewable Energy 48 (2012), S. 404–410
- [122] LIN, C.-K ; HUANG, S.-M ; JHANG, Y.-H: Effects of cyclic hydriding - dehydriding reactions of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  alloy on the expansion deformation of a metal hydride storage vessel. In: Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), S. 7162–7167
- [123] LIN, H. J. ; OUYANG, L. Z. ; WANG, H. ; ZHAO, D. Q. ; WANG, W. H. ; SUN, D. L. ; ZHU, M.: Hydrogen storage properties of Mg–Ce–Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content. In: International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), Nr. 19, S. 14329–14335
- [124] LIU, W. ; WEBB, C. J. ; GRAY, E. A.: Review of hydrogen storage in AB 3 alloys targeting stationary fuel cell applications. In: International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), Nr. 5, S. 3485–3507
- [125] LOTOTSKY, M. V. ; SEKHAR, B. S. ; MUTHUKUMAR, P. ; LINKOV, V. ; POLLET, B. G.: Niche applications of metal hydrides and related thermal management issues: Supplement Issue: Proceedings from the 14<sup>th</sup> International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications, 2014 (MH2014). In: Journal of Alloys and Compounds 645 (2015), Nr. 1, S. 117–122
- [126] LOTOTSKY, M. V. ; TOLJ, I. ; DAVIDS, M. W. ; KLOCHKO, Y. V. ; PARSONS, A. ; SWANEPOEL, D. ; EHLERS, R. ; LOUW, G. ; WESTHUIZEN, B. van der ; SMITH, F. ; POLLET, B. G. ; SITA, C. ; LINKOV, V.: Metal hydride hydrogen storage and supply systems for electric forklift with low-temperature proton exchange membrane fuel cell power module. In: International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), Nr. 31, S. 13831–13842
- [127] LOTOTSKY, M. V. ; YARTYS, V. A. ; POLLET, B. G. ; BOWMAN, R. C.: Metal hydride hydrogen compressors: A review. In: International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), S. 5818–5851
- [128] LUMLEY, S. C. ; GRIMES, R. W. ; MURPHY, S. T. ; BURR, P. A. ; CHRONEOS, A. ; CHARD-TUCKEY, P. R. ; WENMAN, M. R.: The thermodynamics of hydride precipitation: The importance of entropy, enthalpy and disorder. In: Acta Materialia 79 (2014), S. 351–362
- [129] LUO, S. ; PARK, C.-N. ; FLANAGAN, T. B.: Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides II. Real Systems. In: Journal of Alloys and Compounds 384 (2004), Nr. 1-2, S. 208–216

- [130] MACDONALD, I. F. ; EL-SAYED, M. S. ; MOW, K. ; DULLIEN, F. A. L.: Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited. In: Ind. Eng. Chem. Fundam. 18 (1979), Nr. 3, S. 199–208
- [131] MAHATO, N. ; BANERJEE, A. ; GUPTA, A. ; OMAR, S. ; BALANI, K.: Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. In: Progress in Materials Science 72 (2015), S. 141–337
- [132] MAJER, G. ; EBERLE, U. ; KIMMERLE, F. ; STANIK, E. ; ORIMO, S.-I.: Hydrogen diffusion in metallic and nanostructured materials. In: Physica B: Condensed Matter 328 (2003), Nr. 1-2, S. 81–89
- [133] MALYSHENKO, S. P. ; MITROKHIN, S. V. ; ROMANOV, I. A.: Effects of scaling in metal hydride materials for hydrogen storage and compression. In: Journal of Alloys and Compounds 645 (2015), S. S84–S88
- [134] MANCHESTER, F. D. ; PITRE, J. M.: The Ce-H (Cerium-Hydrogen) system. In: Journal of Phase Equilibria 18 (1997), Nr. 1, S. 63–77
- [135] MARANGIO, F. ; PAGANI, M. ; SANTARELLI, M. ; CALI, M.: Concept of a high pressure PEM electrolyser prototype. In: International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), S. 7807–7815
- [136] MARCOTTE, D. ; DOMINGUE, F.: Accurate sensor for LaNi<sub>5</sub> hydrogen storage devices. In: IEEE sensors, 2011, S. 1752–1755. – ISBN 978-1-4244-9288-6
- [137] MCCAULEY, J. L.: Models of permeability and conductivity of porous media. In: Physica A 187 (1992), S. 18–54
- [138] MCKILLIP, S. T. (Hrsg.) ; BANNISTER, C. E. (Hrsg.) ; CLARK, E. A. (Hrsg.): Stress analysis of hydride bed vessel used for tritium storage. 1991
- [139] MEHTA, V. ; COOPER, J. S.: Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. In: Journal of Power Sources 114 (2003), Nr. 1, S. 32–53
- [140] MELLOULI, S. ; DHAOU, H. ; ASKRI, F. ; JEMNI, A. ; BEN NASRALLAH, S.: Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. In: International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009), S. 9393–9401
- [141] MELNICHUK, M. ; CUSCUETA, D. J. ; SILIN, N.: LaNi<sub>5</sub> hydride powder flowability as a function of activation and hydrogen content. In: International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017), Nr. 24, S. 15799–15807
- [142] MELNICHUK, M. ; CUSCUETA, D. J. ; SILIN, N.: Effect of glidants on LaNi<sub>5</sub> powder flowability. In: International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018), Nr. 12, S. 6219–6228
- [143] METROPOREREGION MITTELDEUTSCHLAND (Hrsg.): Die Besten im Porträt: IQ Innovationspreis: Mitteldeutschland 2015. 2015
- [144] MIGUEL, N. de ; ORTIZ CEBOLLA, R. ; ACOSTA, B. ; MORETTO, P. ; HARSKAMP, F. ; BONATO, C.: Compressed hydrogen tanks for on-board application: Thermal behaviour during cycling. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 19, S. 6449–6458
- [145] MILANESE, C. ; GIRELLA, A. ; GARRONI, S. ; BRUNI, G. ; BERBENNI, V. ; MATTEAZZI, P. ; MARINI, A.: Effect of C (graphite) doping on the H<sub>2</sub> sorption performance of the Mg–Ni storage system. In: International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), Nr. 3, S. 1285–1295

- [146] MILLER, A. R.: Tunneling and mining applications of fuel cell vehicles. In: Fuel Cells Bulletin 22 (2000), S. 5–9
- [147] MILLER, A. R. ; HESS, K. S. ; BARNES, T. L. E.: System design of a large fuel cell hybrid locomotive. In: Journal of Power Sources 173 (2007), S. 935–942
- [148] MISHIN, Y. ; BOETTINGER, W. J.: Thermodynamic model of hydride formation and dissolution in spherical particles. In: Acta Materialia 58 (2010), Nr. 15, S. 4968–4977
- [149] MIURA, S. ; FUJISAWA, A. ; ISHIDA, M.: A hydrogen purification and storage system using metal hydride. In: International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), Nr. 3, S. 2794–2799
- [150] NACHEV, S. ; RANGO, P. de ; DELHOMME, B. ; PLANTE, D. ; ZAWILSKI, B. ; LONGA, F. ; MARTY, P.: In situ dilatometry measurements of  $MgH_2$  compacted disks. In: Journal of Alloys and Compounds (2013), Nr. 580, S. 183–186
- [151] NAGASAKO, N. ; FUKUMOTO, A. ; MIWA, K.: First-principles calculations of C14 -type Laves phase Ti-Mn hydrides. In: Physical Review B 66 (2002), Nr. 15, S. 463
- [152] NAKAMURA, Y. ; SATO, K. ; FUJITANI, S. ; NISHIO, K. ; OGURO, K. ; UEHARA, I.: Lattice expanding behaviour and degradation of  $LaNi_5$ -based alloys. In: Journal of Alloys and Compounds 267 (1998), Nr. 1-2, S. 205–210
- [153] NAKANO, A. ; MAEDA, T. ; ITO, H. ; MOTYKA, T. ; PEREZ-BERRIOS, J. M. ; GREENWAY, S.: Experimental Study on a Metal Hydride Tank for the Totalized Hydrogen Energy Utilization System. In: Energy Procedia 29 (2012), S. 463–468
- [154] NASAKO, K. ; ITO, Y. ; HIRO, N. ; OSUMI, M.: Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy. In: Journal of Alloys and Compounds 264 (1998), S. 271–276
- [155] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: Thermal Diffusivity – Thermal Conductivity LFA 447 Nano Flash: Broschüre. – URL <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/7515-2757.pdf>. – Zugriffsdatum: 18.12.2017
- [156] NORITAKE, T. ; AOKI, M. ; TOWATA, S. ; SENO, Y. ; HIROSE, Y. ; NISHIBORI, E. ; TAKATA, M. ; SAKATA, M.: Chemical bonding of hydrogen in  $MgH_2$ . In: Applied Physics Letters 81 (2002), Nr. 11, S. 2008–2010
- [157] OATES, W. A. ; FLANAGAN, T. B.: The solubility of hydrogen in transition metals and their alloys. In: Progress in Solid State Chemistry 13 (1981), Nr. 3, S. 193–272
- [158] OECD NUCLEAR ENERGY AGENCY UND AQUITAINE ELECTRONIQUE INFORMATIQUE: JANIS (Java-based): build 5.4.647. 2013. – URL <http://www.oecd-neo.org/janis/>. – Zugriffsdatum: 29.09.2017
- [159] OHKI, C. ; TADA, M. ; HUANG, Y. C. ; UCHIDA, H. ; UCHIDA, H.: The phase equilibria of Ce-H and Sm-H systems. In: Journal of the Less Common Metals 103 (1984), Nr. 1, S. 103–110
- [160] OKAMOTO, H.: Desk handbook: Phase diagrams for binary alloys. 2. Materials Park, Ohio : ASM Internat., 2010. – ISBN 9781615030460
- [161] OKUMURA, M. ; TERUI, K. ; IKADO, A. ; SAITO, Y. ; SHOJI, M. ; MATSUSHITA, Y. ; AOKI, H. ; MIURA, T. ; KAWAKAMI, Y.: Investigation of wall stress development and packing ratio distribution in the metal hydride reactor. In: International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), S. 6686–6693



- [162] ONO, S. ; ISHIDO, Y. ; IMANARI, K. ; TABATA, T. ; CHO, Y. K. ; YAMAMOTO, R. ; DOYAMA, M.: Phase transformation and thermal expansion of Mg-Ni alloys in a hydrogen atmosphere. In: Journal of the Less Common Metals 88 (1982), Nr. 1, S. 57–61
- [163] PAPULA, L.: Fehlerfortpflanzung nach Gauß. In: PAPULA, L. (Hrsg.): Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 1997 (Viewegs Fachbücher der Technik), S. 674–689. – ISBN 978-3-528-14937-6
- [164] PARK, C.-N. ; LUO, S. ; FLANAGAN, T. B.: Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides. In: Journal of Alloys and Compounds 384 (2004), Nr. 1-2, S. 203–207
- [165] PARRA, D. ; GILLOTT, M. ; WALKER, G. S.: Design, testing and evaluation of a community hydrogen storage system for end user applications. In: International Journal of Hydrogen Energy (2016)
- [166] PAUL, F. C.: Deep entanglements: History, space and (energy) struggle in the German Energiewende. In: Geoforum 91 (2018), S. 1–9
- [167] PERCHERON-GUÉGAN, A. ; WEITER, J.-M.: Preparation of Intermetallics and Hydrides. In: SCHLAPBACH, L. (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Springer Berlin, 1988 (Topics in Applied Physics), S. 11–48. – ISBN 3662309254
- [168] PIGHIN, S. A. ; CAPURSO, G. ; LO RUSSO, S. ; PERETTI, H. A.: Hydrogen sorption kinetics of magnesium hydride enhanced by the addition of Zr<sub>8</sub>Ni<sub>21</sub>-alloy. In: Journal of Alloys and Compounds 530 (2012), S. 111–115
- [169] PIVAK, Y. ; SCHREUDERS, H. ; DAM, B.: Thermodynamic Properties, Hysteresis Behavior and Stress-Strain Analysis of MgH<sub>2</sub> Thin Films, Studied over a Wide Temperature Range. In: Crystals 2 (2012), Nr. 4, S. 710–729
- [170] POHLMANN, C.: Herstellung und Eigenschaften hydridbasierter Verbundwerkstoffe mit hoher Energie- und Leistungsdichte für die Wasserstoffspeicherung, Technische Universität Dresden, Dissertation, 17.09.2013
- [171] POHLMANN, C. ; HERBRIG, K. ; GONDEK, Ł. ; KARDJILOV, N. ; HILGER, A. ; FIGIEL, H. ; BANHART, J. ; KIEBACK, B. ; MANKE, I. ; RÖNTZSCH, L.: In operando visualization of hydride-graphite composites during cyclic hydrogenation by high-resolution neutron imaging. In: Journal of Power Sources 277 (2015), S. 360–369
- [172] POHLMANN, C. ; HUTSCH, T. ; RÖNTZSCH, L. ; WEISSGÄRBER, T. ; KIEBACK, B.: Novel approach for thermal diffusivity measurements in inert atmosphere using the flash method. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 114 (2013), Nr. 2, S. 629–634
- [173] POHLMANN, C. ; KIEBACK, B. ; RÖNTZSCH, L.: Composite materials of melt-spun Mg<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> and graphite: Microstructural changes during cyclic hydrogenation and the impact on gas and heat transport characteristics. In: International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), Nr. 16, S. 8331–8339
- [174] POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (Hrsg.): Schlussbericht–Hochdynamische Thermochemische Energiespeicher auf Basis von Hydrid-Graphit-Verbundwerkstoffen, Teilprojekt Fraunhofer IFAM : Schlussbericht : Laufzeit: 01.07.2012 bis 31.12.2015: Hochdynamische Thermochemische Energiespeicher auf Basis von Hydrid-Graphit-Verbundwerkstoffen (HDHGV), Teilprojekt Fraunhofer IFAM. – URL <https://doi.org/10.2314/GBV:871330903>. – Zugriffsdatum: 16.01.2020

- [175] POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; HEUBNER, F. ; WEISSGÄRBER, T. ; KIEBACK, B.: Solid-state hydrogen storage in Hydralloy graphite composites. In: Journal of Power Sources 231 (2013), S. 97–105
- [176] POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; HU, J. ; WEISSGÄRBER, T. ; KIEBACK, B. ; FICHTNER, M.: Tailored heat transfer characteristics of pelletized  $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$  and  $\text{NaAlH}_4$ -hydrogen storage materials. In: Journal of Power Sources 205 (2012), S. 173–179
- [177] POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; KALINICHENKA, S. ; HUTSCH, T. ; KIEBACK, B.: Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications. In: International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), S. 12829–12836
- [178] POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; KALINICHENKA, S. ; HUTSCH, T. ; WEISSGÄRBER, T. ; KIEBACK, B.: Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$  flakes and expanded natural graphite. In: Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), S. 625–628
- [179] POHLMANN, C. ; RÖNTZSCH, L. ; WEISSGÄRBER, T. ; KIEBACK, B.: Heat and gas transport properties in pelletized hydride-graphite-composites for hydrogen storage applications. In: International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), S. 1685–1691
- [180] PRATT, S. D. ; MUTHUSWAMY, S. ; KELLEY, R. J. ; PENNISI, R. W.: Method and apparatus for determining the amount of hydrogen in a vessel. Motorola Inc., Patent, US 6584825 B2, 2003
- [181] PREUSTER, P. ; ALEKSEEV, A. ; WASSERSCHIED, P.: Hydrogen Storage Technologies for Future Energy Systems. In: Annual review of chemical and biomolecular engineering 8 (2017), S. 445–471
- [182] PRINCIPI, G. ; AGRESTI, F. ; MADDALENA, A. ; LO RUSSO, S.: The problem of solid state hydrogen storage. In: Energy 34 (2009), Nr. 12, S. 2087–2091
- [183] PUKAZHSELVAN, D. ; CAPURSO, G. ; MADDALENA, A. ; LO RUSSO, S. ; FAGG, D. P.: Hydrogen storage characteristics of magnesium impregnated on the porous channels of activated charcoal scaffold. In: International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), Nr. 35, S. 20045–20053
- [184] QIN, F. ; CHEN, J. ; CHEN, Z.: The hydriding–dehydriding characteristics of  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$  and their influences in the surface strain on small-scale, thin-wall and vertical containers. In: Materials & Design 29 (2008), Nr. 10, S. 1926–1933
- [185] QIN, F. ; GUO, L. H. ; CHEN, J. P. ; CHEN, Z. J.: Pulverization, expansion of  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$  during hydrogen absorption–desorption cycles and their influences in thin-wall reactors. In: International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008), Nr. 2, S. 709–717
- [186] QU, H. ; DU, J. ; PU, C. ; NIU, Y. ; HUANG, T. ; LI, Z. ; LOU, Y. ; WU, Z.: Effects of Co introduction on hydrogen storage properties of Ti–Fe–Mn alloys. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 6, S. 2729–2735
- [187] RABENS, E. ; STRAUBE, B. ; UNGER, K. K.: Disturbances in weighing due to buoyancy. In: Thermochimica Acta 152 (1989), S. 157–164
- [188] RAJ, P. ; SATHYAMOORTHY, A. ; SURYANARAYANA, P. ; IYER, R. M.: Nickel substituted FeTi hydrides: A critical study of the beta-region. In: Journal of the Less Common Metals 123 (1986), Nr. 1-2, S. 145–151

- [189] RAMACHANDRAN, S. ; SIEVERTS, P. ; KURLONKO, E. ; SAPRU, K. ; TAN, Z. ; OVSHINSKY, S. R.: Hydrogen powered scooter. Energy Conversion Devices Inc., Patent, US 6918382 B2, 2005
- [190] REILLY, D. (Hrsg.) ; ENSSLIN, N. (Hrsg.) ; SMITH, H. (Hrsg.) ; KREINER, S. (Hrsg.): Passive nondestructive assay of nuclear materials. Springfield, VA : US Department of Commerce, National Technical Information Service, 1991. – ISBN 978-0160327247
- [191] REILLY, James J. ; WISWALL, R. H.: Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of  $Mg_2NiH_4$ . In: Inorganic Chemistry 7 (1968), Nr. 11, S. 2254–2256
- [192] REISSNER, A. ; PAWELKE, R. H. ; HUMMEL, S. ; CABELKA, D. ; GERGER, J. ; FARNES, J. ; VIK, A. ; WERNHUS, I. ; SVENDSEN, T. ; SCHAUTZ, M. ; GENESTE, X.: Metal hydride hydrogen and heat storage systems as enabling technology for spacecraft applications. In: Journal of Alloys and Compounds 645 (2015), S. S9–S13
- [193] RENN, O. ; MARSHALL, J. P.: Coal, nuclear and renewable energy policies in Germany: From the 1950s to the “Energiewende”. In: Energy Policy 99 (2016), S. 224–232
- [194] RHODES, C. J.: The 2015 Paris Climate Change Conference: COP21. In: Science Progress 99 (2016), Nr. 1, S. 97–104
- [195] RIBEIRO, E. S. ; GIL, J. M.: A novel capacitive device for the study of volumetric expansion of hydride powders. In: International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), Nr. 43, S. 14900–14910
- [196] RINARD, P.: Neutron Interactions with Matter. In: REILLY, D. (Hrsg.) ; ENSSLIN, N. (Hrsg.) ; SMITH, H. (Hrsg.) ; KREINER, S. (Hrsg.): Passive nondestructive assay of nuclear materials. Springfield, VA : US Department of Commerce, National Technical Information Service, 1991, S. 357–379. – ISBN 978-0160327247
- [197] SAITO, T. ; SUWA, K. ; KAWAMURA, T.: Influence of expansion of metal hydride during hydriding/dehydriding cycles. In: Journal of Alloys and Compounds 253 - 254 (1997), S. 682–685
- [198] SALQUE, B. ; CHAISE, A. ; IOSUB, V. ; GILLIA, O. ; CHARLAS, B. ; DUPUIS, C. ; GUENOUX, L.: Measure of the hydride breathing while cyclically absorbing and desorbing hydrogen. In: Journal of Alloys and Compounds 645 (2015), S. S353–S356
- [199] SANDROCK, G. D. ; SUDA, S. ; SCHLAPBACH, L.: Applications. In: SCHLAPBACH, L. (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds II. Springer Berlin Heidelberg, 1992 (Topics in Applied Physics), S. 197–258. – ISBN 3540546685
- [200] SARUSSI, D. ; JACOB, I. ; BLOCH, J. ; SHAMIR, N. ; MINTZ, M. H.: The kinetics and mechanism of cerium hydride formation. In: Journal of Alloys and Compounds 191 (1993), Nr. 1, S. 91–99
- [201] SCHATT, W.: Sintervorgänge: Grundlagen. Düsseldorf : VDI-Verl., 1992. – ISBN 3-18-401218-2
- [202] SCHATT, W. (Hrsg.): Werkstoffwissenschaft. 9. Aufl., 1. Nachdr. Weinheim : Wiley-VCH, 2007. – ISBN 3-527-30535-1
- [203] SCHLAPBACH, L.: Introduction. In: SCHLAPBACH, L. (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Springer Berlin, 1988 (Topics in Applied Physics), S. 1–10. – ISBN 3662309254

- [204] SCHLAPBACH, L. ; SHALTIEL, D. ; OELHAFEN, P.: Catalytic effect in the hydrogenation of Mg and Mg compounds: Surface analysis of Mg-Mg<sub>2</sub>Ni and Mg<sub>2</sub>Ni. In: Materials Research Bulletin 14 (1979), Nr. 9, S. 1235–1246
- [205] SCHLAPBACH, L. ; ZÜTTEL, A.: Hydrogen-storage materials for mobile applications. In: Nature 414 (2001), S. 353–358
- [206] SEILER, A. ; SCHLAPBACH, L. ; WALDKIRCH, Th. von ; SHALTIEL, D. ; STUCKI, F.: Surface analysis of Mg<sub>2</sub>Ni-Mg, Mg<sub>2</sub>Ni and Mg<sub>2</sub>Cu. In: Journal of the Less Common Metals 73 (1980), Nr. 1, S. 193–199
- [207] SEKIGUCHI, K. ; IGASHIRA, T. ; KANEHARA, T. ; IMATAKE, N. ; MURATE, N. ; KITO, O.: Fuel supply system for an internal combustion engine. Toyota Motor Corporation, Patent, US 005305714 A, 1994
- [208] SGL GROUP - THE CARBON COMPANY: SIGRAFLEX für die Dichtungsindustrie. – URL [http://www.sglgroup.com/cms/de/Innovation/best-solutions/solution\\_89.html?\\_\\_locale=de](http://www.sglgroup.com/cms/de/Innovation/best-solutions/solution_89.html?__locale=de). – Zugriffsdatum: 20.10.2017
- [209] SHAO, Y. ; YIN, G. ; WANG, Z. ; GAO, Y.: Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. In: Journal of Power Sources 167 (2007), Nr. 2, S. 235–242
- [210] SHASHIKALA, K.: 15 - Hydrogen Storage Materials. In: BANERJEE, S. (Hrsg.) ; TYAGI, A. K. (Hrsg.): Functional materials. Amsterdam : Elsevier, 2012 (Elsevier insights), S. 607–637. – ISBN 9780123851420
- [211] SHIMADA, T. ; NUIYA, Y.: Hydrogen Sensor. Honda Motor Co., Patent, US 7100425 B2, 2006
- [212] SHIMADA, T. ; NUIYA, Y.: Method of detecting a hydrogen concentration and apparatus for detecting hydrogen. Honda Motor Co., Patent, US 7134317 B2, 2006
- [213] SHU, K. Y. ; LEI, Y. Q. ; YANG, X. G. ; ZHANG, S. K. ; LÜ, G. L. ; ZHANG, H. ; WANG, Q. D.: Micro-crystalline C14 Laves phase in melt-spun AB<sub>2</sub> type Zr-based alloy. In: Journal of Alloys and Compounds 2000 (2000), Nr. 311, S. 288–291
- [214] SIEVERTS, A.: Palladium und Wasserstoff. II. In: Zeitschrift für Physikalische Chemie 88U (1914), Nr. 1
- [215] SIEVERTS, A.: Die Aufnahme von Gasen durch Metalle. In: Zeitschrift für Metallkunde 21 (1929), Nr. 2, S. 37–46
- [216] SOPPERA, N. ; BOSSANT, M. ; DUPONT, E.: JANIS 4: An Improved Version of the NEA Java-based Nuclear Data Information System. In: Nuclear Data Sheets 120 (2014), S. 294–296
- [217] SPRINGER, T.: Investigation of Vibrations in Metal Hydrides by Neutron Spectroscopy. In: SCHLAPBACH, L. (Hrsg.): Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Springer Berlin, 1988 (Topics in Applied Physics), S. 75–100. – ISBN 3662309254
- [218] STAMATAKIS, E. ; ZOULIAS, E. ; TZAMALIS, G. ; MASSINA, Z. ; ANALYTIS, V. ; CHRISTODOULOU, C. ; STUBOS, A.: Metal hydride hydrogen compressors: Current developments & early markets. In: Renewable Energy 172 (2018), S. 850–862
- [219] STORMS, E. ; TALCOTT-STORMS, C.: The Effect of Hydriding on the Physical Structure of Palladium and on the Release of Contained Tritium. In: Fusion Technology 20 (1991), Nr. 2, S. 246–257

- [220] SUN, Y. ; SHEN, C. ; LAI, Q. ; LIU, W. ; WANG, D.-W. ; AGUEY-ZINSOU, K.-F.: Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. In: Energy Storage Materials 10 (2017), S. 168–198
- [221] TAKEICHI, N.: Hybrid hydrogen storage vessel, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. In: International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003), Nr. 10, S. 1121–1129
- [222] TALAGAÑIS, B. A. ; MEYER, G.O ; OLIVA, D. G. ; FUENTES, M. ; AGUIRRE, P. A.: Modeling and optimal design of cyclic processes for hydrogen purification using hydride-forming metals. In: International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), Nr. 33, S. 18997–19008
- [223] TEICHMANN, D. ; ARLT, W. ; WASSERSCHIED, P.: Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy. In: International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), Nr. 23, S. 18118–18132
- [224] TERUEL, F. E. ; UDDIN, R.: Characterization of a porous medium employing numerical tools: Permeability and pressure-drop from Darcy to turbulence. In: International Journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009), S. 5878–5888
- [225] THOMPSON, P. ; PICK, M. A. ; REIDINGER, F. ; CORLISS, L. M. ; HASTINGS, J. M. ; REILLY, J. J.: Neutron diffraction study of  $\beta$ -iron titanium deuteride. In: J. Phys. F: Metal Phys. (1987), Nr. 8
- [226] THYSSENKRUPP MATERIALS EUROPE: Werkstoffdatenblatt TK 1.4404: X2CrNiMo17-12-2. – URL [www.thyssenkrupp.at/files/rohre/Werk\discretionary{-}{-}{-}stoff\discretionary{-}{-}{-}daten\discretionary{-}{-}{-}blaetter/1.4404.pdf](http://www.thyssenkrupp.at/files/rohre/Werk\discretionary{-}{-}{-}stoff\discretionary{-}{-}{-}daten\discretionary{-}{-}{-}blaetter/1.4404.pdf). – Zugriffsdatum: 27.09.2018
- [227] TIGNOR, M.: Climate change 2013: The physical science basis : Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge : Cambridge University Press, 2014. – ISBN 978-1-107-05799-1
- [228] TOLLEFSON, J.: Can the world kick its fossil-fuel addiction fast enough? In: Nature 556 (2018), Nr. 7702, S. 422–425
- [229] TÖPLER, J. ; BERNAUER, O. ; BUCHNER, H.: Use of hydrides in motor vehicles. In: Journal of Materials for Energy Systems 2 (1980), Nr. 2, S. 3–10
- [230] TÖPLER, J. ; FEUCHT, K.: Results of a Test Fleet with Metal Hydride Motor Cars. In: Zeitschrift für Physikalische Chemie 164 (1989), Nr. Part\_2, S. 1451–1461
- [231] URBANCZYK, R. ; PEIL, S. ; BATHEN, D. ; HESSKE, C. B. J. ; HAUSCHILD, K. ; FELDERHOFF, M. ; SCHÜTH, F.: HT-PEM Fuel Cell System with Integrated Complex Metal Hydride Storage Tank. In: Fuel Cells 11 6 (2011), S. 911–920
- [232] VERBAND DER TÜV E.V.: AD 2000-Regelwerk: Taschenbuch-Ausgabe 2011. 7. Aufl. Berlin : Beuth Verlag GmbH, 2011. – ISBN 9783410223689
- [233] VIJAY, R. ; SUNDARESAN, R. ; MAIYA, M. P. ; MURTHY, S. S. ; FU, Y. ; KLEIN, H.-P. ; GROLL, M.: Characterisation of Mg-x wt.% FeTi (x = 5–30) and Mg-40wt.% FeTiMn hydrogen absorbing materials prepared by mechanical alloying. In: Journal of Alloys and Compounds 384 (2004), Nr. 1-2, S. 283–295
- [234] WANG, D. ; NOH, H. ; FLANAGAN, T. B. ; BALASUBRAMANIAM, R.: Hydrogen isotherms over a wide temperature range for Pd and for Pd/oxide composites formed by internal oxidation of Pd-Al(Y) alloys. In: Journal of Alloys and Compounds 348 (2003), Nr. 1-2, S. 119–128



- [235] WANG, Q.-D. ; WU, J. ; CHEN, C.-P. ; LI, Z. P.: An investigation of the mechanical behaviour of hydrogen storage metal beds on hydriding and dehydriding and several methods of preventing the damage of hydride containers caused by the expansion of hydrogen storage metals. In: Journal of the Less Common Metals 131 (1987), Nr. 1-2, S. 399–407
- [236] WEISS, M. ; WELKE, M.: Klimaschutz in Zahlen: Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 2017
- [237] WIGNER, E. ; HUNTINGTON, H. B.: On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen. In: The Journal of Chemical Physics 3 (1935), Nr. 12, S. 764–770
- [238] WISWALL, R.: Hydrogen storage in metals. In: ALEFELD, G. (Hrsg.) ; VÖLKL, J. (Hrsg.): Hydrogen in Metals II: Topics in Applied Physics 29. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1978, S. 201–242. – ISBN 978-3-662-31198-1
- [239] WU, K.-B. ; LUO, Q. ; CHEN, S.-L. ; GU, Q. F. ; CHOU, K.-C. ; WANG, X.-L. ; LI, Q.: Phase equilibria of Ce–Mg–Ni ternary system at 673 K and hydrogen storage properties of selected alloy. In: International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), Nr. 3, S. 1725–1735
- [240] WU, Y. ; HAN, W. ; ZHOU, S. X. ; LOTOTSKY, M. V. ; SOLBERG, J. K. ; YARTYS, V. A.: Microstructure and hydrogenation behavior of ball-milled and melt-spun Mg–10Ni–2Mm alloys. In: Journal of Alloys and Compounds 466 (2008), Nr. 1-2, S. 176–181
- [241] YOSHIDA, T. ; KOJIMA, K.: Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society. In: Interface magazine 24 (2015), Nr. 2, S. 45–49
- [242] YOUNG, K. ; NEI, J. ; HUANG, B. ; FETCENKO, M. A.: Studies of off-stoichiometric  $AB_2$  metal hydride alloy: Part 2. Hydrogen storage and electrochemical properties. In: International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), S. 11146–11154
- [243] YOUNG, K. ; OUCHI, T. ; FETCENKO, M. A.: Pressure-composition-temperature hysteresis in C14 Laves phase alloys: Part 1. Simple ternary alloys. In: Journal of Alloys and Compounds 480 (2009), S. 428–433
- [244] YUAN, J. G. ; XING, N. ; WU, Y.: The effect of Mm content on microstructure and hydrogen storage properties of the as-cast Mg–10Ni–x Mm (x = 1, 2, 3 at.%) alloys. In: International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017), Nr. 9, S. 6118–6126
- [245] YVON, K. ; SCHEFER, J. ; STUCKI, F.: Structural studies of the hydrogen storage material  $Mg_2NiH_4$  Cubic high-temperature structure. In: Inorganic Chemistry 20 (1981), Nr. 9, S. 2776–2778
- [246] ZACHARIASEN, W. H. ; HOLLEY, C. E. ; STAMPER, J. F.: Neutron diffraction study of magnesium deuteride. In: Acta Crystallographica 16 (1963), Nr. 5, S. 352–353
- [247] ZALUSKA, A. ; ZALUSKI, L. ; STRÖM-OLSEN, J. O.: Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and  $Mg_2Ni$ . In: Journal of Alloys and Compounds 289 (1999), Nr. 1-2, S. 197–206
- [248] ZALUSKA, A. ; ZALUSKI, L. ; STRÖM-OLSEN, J. O.: Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: A systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. In: Applied Physics A Materials Science & Processing 72 (2001), Nr. 2, S. 157–165

- [249] ZALUSKI, L. ; ZALUSKA, A. ; STRÖM-OLSEN, J. O.: Nanocrystalline metal hydrides. In: Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997), S. 70–79
- [250] ZARSHENAS, M. ; AHMED, R. ; KANOUN, M. B. ; HAQ, B. u. ; ISA, M. ; RADZI, A. ; GOUMRI-SAID, S.: First principle investigations of the physical properties of hydrogen-rich  $\text{MgH}_2$ . In: Physica Scripta 88 (2013), Nr. 6, S. 65704
- [251] ZHANG, J. ; ZHOU, D. W. ; HE, L. P. ; PENG, P. ; LIU, J. S.: First-principles investigation of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  phase and high/low temperature  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  complex hydrides. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids 70 (2009), Nr. 1, S. 32–39
- [252] ZHANG, Y. ; LI, J. ; ZHANG, T. ; KOU, H. ; HU, R. ; XUE, X.: Hydrogen storage properties of non-stoichiometric  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_x\text{V}_2$  melt-spun ribbons. In: Energy 114 (2016), S. 1147–1154
- [253] ZOLLIKER, P. ; YVON, K. ; JORGENSEN, J. D. ; ROTELLA, F. J.: Structural studies of the hydrogen storage material magnesium nickel hydride ( $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ). 2. Monoclinic low-temperature structure. In: Inorganic Chemistry 1986 (1986), Nr. 25, S. 3590–3593
- [254] ZÜTTEL, A.: Materials for hydrogen storage. In: Materials Today 2003 (2003), S. 24–33
- [255] ZÜTTEL, A.: Demonstration eines Metallhydrid Speichers in einem mit Wasserstoff angetriebenen Pistenfahrzeug, Schlussbericht 2004 über die Arbeiten gemäß Auftrag: 1005. Bundesamt für Energie, Schweiz, 2004. – URL <https://www.aramis.admin.ch/Grunddaten/?ProjectID=17880>. – Zugriffsdatum: 16.01.2020
- [256] ZÜTTEL, A.: Hydrogen storage methods. In: Die Naturwissenschaften 91 (2004), Nr. 4, S. 157–172
- [257] ZÜTTEL, A. ; BORGSCHULTE, A. ; SCHLAPBACH, L.: Hydrogen as a Future Energy Carrier. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Eine Auswahl möglicher Wasserstoffspeichertechnologien eingeteilt nach dem Aggregatzustand. . . . .	3
2.1	Eindimensionales <i>Lennard-Jones-Potential</i> von molekularem und atomarem Wasserstoff. . . . .	8
2.2	Ideale und reale KDI mit abgeleitetem <i>Van't Hoff</i> -Diagramm. . . . .	9
2.3	Kristallstrukturen unterschiedlicher Hydride, nach [151, 156, 251]. . . . .	10
2.4	Diffraktogramme der in-situ Hydrierung der TiMn <sub>2</sub> -basierten Legierung. . . .	11
2.5	Volumenausdehnung von Pd- und Ni-basierten Legierungen bei der interstitiellen Wasserstoffaufnahme , nach [13, 69]. . . . .	12
2.6	Einfluss von Druck- und Zugspannungen auf das für die Absorption notwendige chemische Potential von Wasserstoff. . . . .	13
2.7	Route zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. . . . .	15
2.8	Längs- und Querschnitt eines MHV rekonstruiert aus einer Neutronentomographie, nach [171]. . . . .	16
2.9	Volumenausdehnungsverhalten von MHV und Tomographie, nach [87]. . . . .	18
2.10	Bauweisen von temperierten Metallhydridspeichern. . . . .	19
2.11	Verhalten des Behälterdrucks bei Erwärmung des Metallhydrids. . . . .	21
2.12	Füllstandsmessung in Metallhydriden mittels KDI. . . . .	22
2.13	Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration und der axialen Spannung eines MHV im Plateaubereich der Hydridbildung. . . . .	23
3.1	Volumengewichtete, logarithmische Partikelgrößenverteilungen ( $q_3^*$ ) der gemahlene TiMn <sub>2</sub> -Granulen für die Parametersätze 1 und 2. . . . .	25
3.2	Volumengewichtete logarithmische Partikelgrößenverteilung ( $q_3^*$ ) des gemahlene Mg <sub>90</sub> Ni <sub>5</sub> Ce <sub>5</sub> -Granulats. . . . .	27
3.3	Spangen für die Wasserstoffsorption der MHV zur Simulation von Tankwand und axial angrenzenden MHV. . . . .	29
3.4	<i>2-Zonen-Reaktor</i> zur Temperierung der Kraftmesszelle und Hydrierung des MHV. . . . .	30
3.5	Messzelle zur Detektion von axialen/radialen Kräften von MHV. . . . .	31
3.6	Schematischer Aufbau des <i>CONRAD-2</i> und Photographien, nach [107]. . . .	34
3.7	Aufnahmen zur Bearbeitung und Korrektur von Artefakten der Neutronenradiographien. . . . .	36
3.8	Einfluss des Wasserstoffgehalts von MHV und des Detektorabstands auf den Wirkungsquerschnitt. . . . .	37

3.9	Aufbau der Behälter für Messungen bei bis zu 75 °C, nach [171]. Die Behälter können horizontal und vertikal angeordnet werden. . . . .	38
3.10	Schematische Seitenansicht der oberen Hälfte des Temperiergehäuses mit Darstellung des Neutronenstrahls (rot) und der Schwächung beim Durchtritt. . . . .	40
3.11	Radiographie eines $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV und den umgebenden Komponenten innerhalb des Sichtfensters. . . . .	40
3.12	Kalibrierung des Wirkungsquerschnitts von Wasserstoff für das Hochtemperatur-Setup und $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV. . . . .	41
3.13	Entwickelter mobiler Teststand zur Hydrierung der MHV im Neutronenstrahl. . . . .	41
4.1	KDI der gemahlenen $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung (P2, LOT 152319) und abgeleitete Eigenschaften. . . . .	46
4.2	KDI der mittels Meltspinning der $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung (F, LOT 152319) hergestellten Flakes und abgeleitete Eigenschaften. . . . .	46
4.3	Vergleich der KDI unterschiedlicher Produktionschargen der $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung und Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die KDI. . . . .	46
4.4	Querschliffe und Neutronenradiographien von MHV, die mit 5 Masse-% ENG und 75 MPa Pressdruck hergestellt wurden . . . . .	47
4.5	Porositäten der Verbundwerkstoffe der $\text{TiMn}_2$ -MHV. . . . .	48
4.6	Wasserstoffaufnahme der hergestellten $\text{TiMn}_2$ -basierten Verbundwerkstoffe und abgeleitete Reaktionsgeschwindigkeiten. . . . .	49
4.7	Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines angeschnittenen P2-Partikels und eines F-Partikels. . . . .	50
4.8	Schematische Darstellung der Aktivierungsmechanismen im $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialsystem, nach [86, 97, 171]. . . . .	50
4.9	Aufnahmen des Gefüges der $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung mit dem Rasterelektronenmikroskop bei unterschiedlichen Vergrößerungen. . . . .	52
4.10	Konzentrations-Druck-Isothermen (A) der $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung und abgeleitete Eigenschaften (B). . . . .	53
4.11	Wasserstoffaufnahme und Phasenentwicklung bei langsamer Steigerung des Gasdrucks und einer Reaktionstemperatur von 360 °C. . . . .	54
4.12	Hydrierung von $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ - und $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ -Legierungen unterschiedlicher Partikelform und Partikelgröße. . . . .	55
4.13	Zyklisierung von $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Pulvern in der Magnetschwebewaage. . . . .	55
4.14	Schematische Darstellung des Ausgangszustand (A) der Metalllegierung und der Bildung des Cerhydrid ausgehend von $\text{CeMg}_{12}$ (B). . . . .	57
4.15	(A) Vorgeschlagene schematische Darstellung der Bildung von $\text{MgH}_2$ und $\text{Mg}_2\text{Ni}$ (B). . . . .	58
4.16	Dichten und Porositäten der $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV vor der ersten Wasserstoffaufnahme. . . . .	59
4.17	Querschliff (A) und Neutronen-Radiographie (B) von $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV, die mit 25 Masse-% ENG und 75 MPa Pressdruck hergestellt wurden. . . . .	59
4.18	Wärmeleitfähigkeiten bei 300 °C und Gaspermeabilitäten der $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV gemessen in radialer Richtung. . . . .	60
4.19	Vergleich der Zyklisierung verschiedener $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV und einem Pulver ohne Graphit. . . . .	60
5.1	Das Ausdehnungsverhalten des Granulats und der MHV wird mit drei getrennt untersuchten Randbedingungen (A, B, C) diskutiert. . . . .	64
5.2	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien der Hydrierung einer $\text{TiMn}_2$ -basierten Granule. . . . .	65

5.3	Rekonstruierter Schnitt durch das aus der Granule entstandene Haufwerk im dehydrierten Zustand nach der ersten Wasserstoffabsorption. Die Schnittebenen sind in Abbildung 5.2-B-8 mit Markierungen gekennzeichnet. . . . .	65
5.4	Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der zyklischen Hydrierung eines P2-MHV. . . . .	67
5.5	Mögliche Hebelwirkung bei der Expansion einzelner hydrierender Metallpartikel, die im Kontakt mit weiteren Partikeln (A) oder in Kontakt mit einer Graphitader (B) stehen. . . . .	67
5.6	Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der zyklischen Hydrierung eines F-MHV. . . . .	69
5.7	P1-MHV nach der Herstellung (A) und nach der Zyklisierung (B) mit minimaler Volumenausdehnung. . . . .	70
5.8	Spannungsentwicklung in radialer und axialer Richtung, Gasdruck und Temperatur für den ersten Sorptionszyklus und den zwanzigsten Sorptionszyklus der MHV. . . . .	71
5.9	Maximale Spannungen und minimale Spannungen der ersten Sorptionszyklen der untersuchten MHV. . . . .	73
5.10	Schematische Darstellung der spannungsinduzierten Migration von dekrepitierten Partikeln im Verbundwerkstoff. . . . .	73
5.11	Spannungsänderung $\Delta\sigma$ für die axiale Messrichtung (A) und die radiale Messrichtung (B) der untersuchten MHV. . . . .	74
5.12	Schematische Darstellung des Aspektverhältnisses der Verbundwerkstoffe und der Partikel im metallischen und im hydrierten Zustand. . . . .	76
5.13	Berechnete zyklische Belastung einer Einhausung, die aus der Volumenänderung eines eingespannten MHV resultiert. . . . .	77
5.14	Vergleichsspannung in der Umhüllung ( $s = 1 \text{ mm}$ ) von P1-MHV, P2-MHV und F-MHV ( $r = h = 15 \text{ mm}$ ), die durch die Hydrierung der MHV und die Einleitung der Expansion in die Porosität entsteht. . . . .	79
5.15	Gezeigt wird in (A) die Wasserstoffaufnahme eines $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Granulats mit Partikelgrößen zwischen 1 bis 15 mm. . . . .	80
5.16	Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der Hydrierung eines $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV. . . . .	81
5.17	Prozessparameter, Entwicklung der Volumenausdehnung und Wasserstoffkonzentration im MHV bei längerer Ab- und Desorptionsphase . . . . .	83
5.18	Wasserstoffsorptionsverhalten und Volumenausdehnung unter Variation der Prozessparameter. . . . .	85
5.19	Auswirkung der Reaktionstemperatur und der damit verbundenen Reaktionsgeschwindigkeit auf den Wasserstoffgehalt und die Volumenausdehnung des Verbundwerkstoffs. . . . .	86
6.1	Schematische Darstellung eines Ausschnitts eines Metallhydridspeichers unter Angabe wirkender äußerer und innerer Belastungen der Behälterwand. . . .	92
6.2	Schematische Darstellung von Möglichkeiten Reaktoren auszurichten und das Freivolumen im Reaktor einzubringen. . . . .	93
6.3	Schematische Darstellung von Kräften und Spannungen während der Hydrierung von MHV. . . . .	94
6.4	Radiographie von vertikal angeordneten Behältern mit MHV und unterschiedlichen Stützstrukturen im Ausgangszustand und Endzustand. . . . .	97
6.5	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien von unterschiedlich gestapelten MHV in vertikaler Reaktorausrichtung. . . . .	98
6.6	Extinktion der vertikal gestapelten MHV ohne Stützstruktur, mit Al-Scheiben zwischen den MHV und mit PU-Schäumen zwischen den MHV. . . . .	99



6.7	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien von horizontal gestapelten MHV und unterschiedlichen Stützstrukturen. . . . .	101
6.8	Extinktion der horizontal gestapelten MHV ohne Stützstruktur, mit Al-Scheiben zwischen den MHV und mit PU-Schäumen zwischen den MHV. . . . .	102
6.9	Radiographien von horizontal angeordneten frei expandierenden MHV (A, C) und durch PU-Schäume beidseitig gestützte MHV (B, D). . . . .	103
6.10	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien von Zyklus 39 des Alterungstests der MHV mit unterschiedlichen Stützstrukturen. . . . .	105
6.11	Photographie der Füllung des Behälters vor dem Einbau und Radiographie der Füllung nach dem Einbau . . . . .	107
6.12	MHV vor der Zyklisierung bei minimierter Volumenausdehnung und nach der Zyklisierung. . . . .	108
6.13	Einfluss der mechanischen Spannung auf die stoffmengenspezifische Volumenausdehnung von MHV und die volumetrische Speicherdichte des Speicherbetts. . . . .	109
6.14	Auswirkung der Volumenausdehnung des Kristallgitters auf das Speicherbett und das Speichersystem. . . . .	111
6.15	Vergleich von volumetrischen und gravimetrischen Speicherdichten verschiedener Wasserstoffspeichermethoden und den Speichersystemen [3, 7, 98, 113, 254, 256]. . . . .	114
A.1	Spannungsentwicklung des P2-MHV in Zyklus 20 mit eingetragenen Fehler (Bedingungen siehe Abbildung 5.8). . . . .	122
A.2	Vereinfachtes Fließschema der Gassteuerung des mobilen Teststands. . . . .	125
A.3	Teil 1 des Blockdiagramms der mittels Labview ® programmierten Steuerungssoftware des mobilen Teststands. . . . .	126
A.4	Teil 2 des Blockdiagramms der mittels Labview ® programmierten Steuerungssoftware des mobilen Teststands. . . . .	127
A.5	(A) Wärmeleitfähigkeiten der P1-MHV in axialer und radialer Richtung. (B) Gaspermeabilitäten der P1-MPH in radialer Richtung, nach [175]. . . . .	128
A.6	Veränderung der Eigenschaften der P1-MHV und der P2-MHV über 85 Wasserstoffab- und -desorptionszyklen, nach [170]. . . . .	128

# VIDEOVERZEICHNIS

Der Arbeit ist ein Datenträger beigelegt, der eine Zusammenstellung von Neutronenradiographien enthält. Die enthaltenen Videos 1 bis 9 unterstützen die Abbildungen der Kapitel 5 und 6.

Video 1 zu Abbildung 5.2	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien der Hydrierung einer $\text{TiMn}_2$ -basierten Granule.
Video 2 zu Abbildung 5.4	Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der zyklischen Hydrierung eines P2-MHV.
Video 3 zu Abbildung 5.6	Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der zyklischen Hydrierung eines F-MHV.
Video 4 zu Abbildung 5.16	Prozessbedingungen (A) und Neutronenradiographien (B) der Hydrierung eines $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV.
Video 5 zu Abbildung 5.17	Prozessparameter, Entwicklung der Volumenausdehnung und Wasserstoffkonzentration im MHV bei längerer Ab- und Desorptionsphase.
Video 6 zu Abbildung 6.5	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien von unterschiedlich gestapelten MHV in vertikaler Reaktorausrichtung.
Video 7 zu Abbildung 6.7	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien von horizontal gestapelten MHV und unterschiedlichen Stützstrukturen.
Video 8 zu Abbildung 6.10	Prozessbedingungen und Neutronenradiographien von Zyklus 39 des Alterungstests der MHV mit unterschiedlichen Stützstrukturen.
Video 9 zu Abbildung 6.11	Photographie der Füllung des Behälters vor dem Einbau und Radiographie der Füllung nach dem Einbau.

# TABELLENVERZEICHNIS

3.1	Parameter zur Mahlung des $\text{TiMn}_2$ -Granulats in der Scheibenschwingmühle .	25
3.2	Eigenschaften und Einwaagen der Ausgangsmaterialien zur Herstellung der $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -Legierung . . . . .	26
4.1	Eigenschaftsvergleich der $\text{TiMn}_2$ -basierten Legierung und der $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ Legierung . . . . .	62
5.1	Spannungsänderung des P1-MHV in axialer und radialer Richtung für verschiedene Reaktionstemperaturen. . . . .	74
5.2	Zusammenfassung verschiedener Experimente zur Untersuchung der Volumenausdehnung und des Aktivierungsverhaltens von $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ -MHV. . . .	86
5.3	Einflussgrößen auf die Volumenausdehnung bzw. die mechanische Spannungsentwicklung eines Verbundwerkstoffs für die freie Expansion, die radial eingeschränkte Expansion und die axial und radial beschränkte Expansion. . .	89
6.1	Wirkung der Gewichtskraft $F_g$ von MHV im vertikal ausgerichteten Wasserstoffspeichersystem. . . . .	95
A.1	Wirkungsquerschnitte relevanter Elemente für kalte Neutronen mit einer Energie von 0,01 eV [35, 158, 216]. . . . .	124
A.2	Eigenschaften der $\text{TiMn}_2$ -basierten Materialien vor der Zyklisierung. . . . .	129

# DANKSAGUNG

In den letzten Jahren wurde ich von vielen Personen unterstützt. Durch das tolle Zusammenwirken wurde diese Arbeit erst möglich.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing Bernd Kieback, für das spannende Thema, die Möglichkeit der Promotion am IFWW und die umfängliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit danken. Der regelmäßige Gedankenaustausch und kritische Fragen haben sehr zum Gelingen beigetragen und auch neue Blickwinkel eröffnet.

Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Lange möchte ich vorab für die Übernahme des zweiten Gutachtens und das Interesse an dieser Arbeit danken. Die spannenden Vorlesungen während der Zeit des Studiums an der TU Dresden haben eine wichtige Grundlage für die Auseinandersetzung mit diesem Thema geliefert.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Lars Röntzsch für die stete Unterstützung und Begleitung in den letzten Jahren. Die regelmäßigen spannenden Messkampagnen zur Anfertigung von Radiographien und Tomographien am BER2 wurden mit tollen Diskussionen zu Aktivierungsphänomenen, Diffusionsprozessen, zur Strömungsmechanik und der Wirkung des Berliner Kopfsteinpflasters auf die Stabilität von Verbundwerkstoffen abgerundet. Vielen Dank für das Engagement und die stete Diskussionsbereitschaft.

Darüber hinaus gilt mein Dank den Mitarbeitern des Helmholtz-Zentrums Berlin am BER2 für die Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Neutronenradiographien und Neutronentomographien. Hier gilt großer Dank Herrn Dr. André Hilger für die Bearbeitung mehrerer 10000 Bilddateien und Herrn Dr. Nikolay Kardjilov für die experimentelle Unterstützung am CONRAD zu jeder Tages- und Nachtzeit. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Łukasz Gondek von der Universität Krakau für die Hilfe bei Experimenten in Berlin und für die Durchführung und Auswertung von Neutronendiffraktometrien. Herrn Dr. Uwe Mühle möchte ich für die Durchführung der FIB-SEM Messungen und Herrn Dr. Gunter Georgi für die Diskussion zur technischen Mechanik danken.

Ein großer Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern des IFWW und des IFAM. Ich bedanke mich bei Frau Dimter und Frau Lieber für die Ausführung zahlreicher Bestellungen und die gute Organisation. Ein gesonderter Dank gilt allen Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung „Wasserstofftechnologie“ (Herr Dr. Röntzsch, Herr Dr. Bernäcker, Herr Dr. Pohlmann, Herr Dr. Vogt, Herr Dipl.-Ing. Herbrig, Herr Dipl.-Ing. Rauscher, Herr Dipl.-Chem. Mauermann, Frau Scholz) für die herzliche Aufnahme, die großartige Atmosphäre und die regelmäßigen Diskussionen. Hervorzuheben ist Dr.-Ing. Carsten Pohlmann. Vielen Dank für die Betreuung der Diplomarbeit am IFAM und die Einführung in die Wasserstofftechnologie. Ein besonderer Dank gilt auch Frau Julia Scholz für die großartige Laborarbeit, die Unterstützung bei der

Herstellung von Verbundwerkstoffen und die Vorbereitung von Messzeiten. Außerdem bedanke ich mich bei Dipl.-Chem. Sebastian Mauermann für die Einweisung und Mitarbeit am Teststand für Metallhydride, für die freie Hand bei Umbauten bzw. Umprogrammierungen und für die Diskussionen rund um das Thema. Diese Arbeit wurde in der experimentellen Umsetzung durch viele Studenten an der TU Dresden und am IFAM unterstützt. Ich danke dafür Philipp Bellmann, Axel Fickert, Peter Hannappel, Wieland Heyn, Andreas Huft, Anselm Klose, Johannes Lakaw und Lukas Nattermüller.

Weiterhin gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung des Projektes KI-516/21-1. Ich möchte der Friedrich und Elisabeth Boysen-Stiftung für die Finanzierung des Projektes BOY-103 danken. Ebenso gilt mein Dank dem Boysen-TU Dresden-Graduiertenkolleg für die assoziierte Mitgliedschaft. Meine erste Konferenzreise zum „Symposium on Metal Hydrogen Systems“ wurde im Jahr 2014 vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) finanziert. Die Summer-School vor dieser Konferenz wurde von der European Cooperation in Science and Technology (COST Action MP1103) finanziert. Vielen Dank für diese Möglichkeiten und den damit verbundenen wichtigen internationalen wissenschaftlichen Austausch. Ohne die finanzielle Unterstützung der verschiedenen Organisationen wäre diese Arbeit so nicht entstanden.

Abschließend und kurz, aber dafür sehr herzlich, möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Ohne eure Fürsorge, Unterstützung, Begleitung, Aufmunterung und Zerstreuung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Namen sind da nicht notwendig. Einige Freunde wurden jedoch schon genannt.

Danke.



# PUBLIKATIONSLISTE

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden über folgende Medien veröffentlicht:

## In *peer-reviewed* Fachzeitschriften:

1. HEUBNER, F.; HILGER, A.; KARDJILOV, N.; MANKE, I.; KIEBACK, B.; GONDEK, L.; BANHART, J.; RÖNTZSCH, L.: In Operando Stress Measurement and Neutron Imaging of Metal Hydride Composites for Solid-State Hydrogen Storage. In Journal of Power Sources 397 (2018), S. 262-270.
2. HEUBNER, F.; MAUERMANN, S.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: Anisotropic stress development in tubular metal hydride reactors. In: Journal of Alloys and Compounds 705 (2017), S. 176-185.
3. HEUBNER, F.; POHLMANN, C.; MAUERMANN, S.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: Mechanical stresses originating from metal hydride composites during cyclic hydrogenation. In International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), S. 10123-10130.

## Auf internationalen Konferenzen:

1. HEUBNER, F.; HILGER, A.; KARDJILOV, N.; MANKE, I.; BANHART, J.; GONDEK, L.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: In-Operando Characterization of Metal Hydride Composites for Solid State Hydrogen Storage Applications. Vortrag auf der 22<sup>nd</sup> World Hydrogen Energy Conference in Rio de Janeiro (Brasilien), 2018.
2. HEUBNER, F.; HILGER, A.; KARDJILOV, N.; MANKE, I.; BANHART, J.; GONDEK, L.; FIGIEL, H.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: In-situ Neutron Imaging of Mg-based Metal Hydride Composites for Hydrogen Solid-state Storage Systems. Vortrag auf der 7<sup>th</sup> World Hydrogen Technologies Convention in Prag (Tschechische Republik), 2017.
3. HEUBNER, F.; HILGER, A.; KARDJILOV, N.; MANKE, I.; BANHART, J.; GONDEK, L.; FIGIEL, H.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: In-situ Characterization of Metal Hydride Composites and Deduced Design Criteria for Storage Systems. Vortrag auf dem 15<sup>th</sup> International Symposium on Metal-Hydrogen Systems in Interlaken (Schweiz), 2016.

4. HEUBNER, F.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: Anisotropic Stress Generation of Metal Hydride Composites. Vortrag auf der 7<sup>th</sup> International Conference on Hydrogen Technologies in Prag (Tschechische Republik), 2016.
5. HEUBNER, F.; POHLMANN, C.; MAUERMANN, S.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: High-dynamic Filling Level Indication in Metal Hydride Storage Systems. Vortrag auf der 21<sup>st</sup> World Hydrogen Energy Conference in Zaragoza (Spanien), 2016.
6. HEUBNER, F.; HERBRIG, K.; POHLMANN, C.; GONDEK, L.; FIGIEL, H.; KARDJILOV, N.; HILGER, A.; MANKE, I.; BANHART, J.; BAUCH, J.; KIEBACK, B.; RÖNTZSCH, L.: In-situ Characterization of Metal Hydride Composites with Regard to Hydrogen Storage Systems. Vortrag auf der 6<sup>th</sup> World Hydrogen Technologies Convention in Sydney (Australien), 2015.
7. HEUBNER, F.; POHLMANN, C.; RÖNTZSCH, L.; MAUERMANN, S.; KIEBACK, B.: Stress Generation of Hydride Graphite Composites Associated during Cyclic Hydrogenation. Vortrag auf dem 14<sup>th</sup> International Symposium on Metal-Hydrogen Systems in Manchester (England), 2014.

# ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

VOLUMENÄNDERUNGSVERHALTEN VON METALLHYDRID-VERBUNDWERKSTOFFEN WÄHREND  
ZYKLISCHER HYDRIERUNG UND AUSWIRKUNGEN AUF DIE REAKTORTECHNOLOGIE

ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback, Dr. rer. nat. Lars Röntzsch, Dr.-Ing. André Hilger und Dr. Łukasz Gondek.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung wird anerkannt.

---

Felix Heubner  
Dresden, 22.09.2020